# Knallsäureamid: Das doppelt Tautomere des Diazomethans

INAUGURAL-DISSERTATION
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
**Rolf Beutler**
aus Geislingen an der Steige

1969

# Knallsäureamid: Das doppelt Tautomere des Diazomethans

INAUGURAL-DISSERTATION
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
**Rolf Beutler**
aus Geislingen an der Steige

1969

Tag der mündlichen Prüfung: 24.April 1969

| | |
|---|---|
| Dekan: | Professor Dr. Adolf Seilacher |
| 1. Berichterstatter: | Professor Dr. Eugen Müller |
| 2. Berichterstatter: | Professor Dr. Ernst Bayer |

Meinen Eltern

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung und unter Leitung von

Herrn Professor Dr. Eugen Müller

Direktor des Chemischen Instituts der Universität Tübingen, ausgeführt.

Meinem verehrten Lehrer möchte ich an dieser Stelle für sein stetes Interesse an der Durchführung dieser Arbeit und für die vielseitige Förderung und Unterstützung, die er mir zuteil werden ließ, meinen herzlichen Dank aussprechen.

# Inhaltsverzeichnis


A Einleitung und Problemstellung 4

B Theoretischer Teil 8

I Die Strukturaufklärung des Isodiazomethans 8

1. Physikalische Messungen 8

a) NMR-Spektroskopie 8

b) IR-Spektroskopie 10

2. Chemische Untersuchungen 12

a) Die Reaktion mit Chloral 12

b) Die Alkylierung des Isodiazomethans 20

c) Die Isonitrilreaktion mit Stickstoffwasserstoffsäure 22

d) Die Umsetzung mit Benzoylchlorid 27

e) Die Komplexbildung mit Schwermetallen 31

3. Die chemische Deutung der Knallsäureamid-Struktur des Isodiazomethans 35

II Die Doppeltautomerie zwischen Diazomethan und Knallsäureamid 37

1. Der Kreisprozess über Diazomethan und Knallsäureamid 37

2. Die Reaktionen des tautomeren Diazomethylanions mit Benzophenon 40

3. Die theoretische Deutung der Doppeltautomerie 47

C Zusammenfassung 50

D Experimenteller Teil 53

I Die Darstellung des Isodiazomethans 53

II Die Aufnahme der Spektren 54
(Vorbereitung der Isodiazomethanlösung für die NMR- und IR-Spektroskopie)

III Die Reaktion des Isodiazomethans mit Chloral 55

1. Trichlormilchsäure-[(2.2.2-trichlor-äthyliden)-hydrazid] 55
2. Hydrolyse zu Trichlormilchsäure-hydrazid 56
3. Resynthese 57
4. Hydrierung von Trichlormilchsäure-[(2.2.2-trichlor-äthyliden)-hydrazid] 57

IV Die Alkylierung von Isodiazomethan 58

1. Umsetzung mit Äthyljodid 58
   a) N-Isocyan-diäthylamin 58
   b) N.N-Diäthyl-N'-formyl-hydrazin 59
2. Umsetzung mit Methyljodid 59
   a) N-Isocyan-dimethylamin 59
   b) N.N-Dimethyl-N'-formyl-hydrazin 60

V Die Reaktion des Knallsäureamids mit Stickstoffwasserstoffsäure 60

1. 1-Amino-tetrazol 60
2. 1-Benzylidenamino-tetrazol 61
3. 1-[4-Methoxy-benzylidenamino]-tetrazol 61
4. 1-[α-Naphthylidenamino]-tetrazol 62

VI Die Umsetzung von Isodiazomethan mit Benzoylchlorid 63

1. 2-Phenyl-5-benzoyl-1.3.4-oxadiazol 63

2. Die Synthese aus Phenylessigsäure-hydrazid 63

VII Schwermetallkomplexe 64

Umsetzung von Isodiazomethan

1. mit Kobalt(II)-jodid 64

2. mit Kobalt(II)-chlorid 65

3. mit Trieisendodecacarbonyl 65

4. mit Nickel(II)-chlorid, Ruthenium(III)-chlorid, Eisentetracarbonyljodid 66

VIII Die Doppeltautomerie zwischen Diazomethan und Knallsäureamid 66

1. Umsetzung von Knallsäureamid mit Methyllithium 66

a) Diazomethyllithium 66

b) Hydrolyse mit prim. Kaliumhydrogenphosphat 67

c) Hydrolyse mit Kalilauge 67

2. Reaktionen von Diazomethyllithium mit Benzophenon 67

a) Umsetzung bei tiefer Temperatur 67

α) Ameisensäure-diphenylmethylen-hydrazid 68

β) Synthese von Ameisensäure-diphenylmethylen-hydrazid 69

γ) Benzophenonimin-hydrochlorid 69

δ) Zersetzung von Benzophenonimin-hydrochlorid 69

b) Umsetzung bei Zimmertemperatur 70

α) Benzilsäure-diphenylmethylen-hydrazid 70

β) Benzophenonimin-hydrochlorid 70

## A Einleitung und Problemstellung

Vor mehr als 30 Jahren beobachteten E.Müller und H.Disselhoff[1], als Sie eine ätherische Diazomethanlösung mit Natrium-Pulver trocknen wollten, daß sich die Natriumkörnchen mit einer voluminösen violett gefärbten Masse überzogen. Dabei entfärbte sich gleichzeitig die gelbe Diazomethanlösung. Die Untersuchung dieses Phänomens lieferte die Erkenntnis: Bei der Reaktion von Diazomethan mit metallischem Natrium oder mit natriumorganischen Verbindungen wie Tritylnatrium wird eines der beiden Wasserstoffatome des Diazomethans durch ein Metallkation unter Bildung einer hochexplosiblen Diazomethylnatrium-Verbindung substituiert.

$$CH_2N_2 + (C_6H_5)_3CNa \longrightarrow (C_6H_5)_3CH + \left[CHN_2\right]Na$$

Hydrolisiert man dann eine ätherische Suspension der Diazomethylnatriumverbindung mit Eisessig so erhält man die ätherische Lösung eines unangenehm riechenden Stoffes, der sich beim Abziehen des Äthers bereits bei 0°C rasch zersetzt[2].

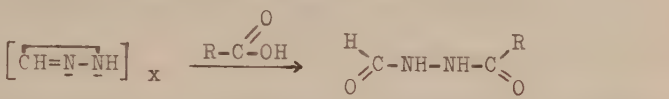
Die Umsetzung dieser so sonderbaren ätherischen Lösung mit starken organischen Säuren wie m-Nitrobenzoesäure führte zu N-Formyl-N'-acyl-hydrazinen(1). Eugen Müller schloß auf ein

---

1) E.Müller u. H.Disselhoff, Liebigs Ann.Chem. 512,250(1934).

2) E.Müller u. W.Kreutzmann, Liebigs Ann.Chem. 512,264(1934).

Isomeres des Diazomethans - also ein Isodiazomethan - und formulierte den neuen Stoff, da das Molekulargewicht nicht bekannt war, mit einer Ringstruktur(2).



2 → 1 R = Aryl

Später lieferte dann die in stöchiometrischen Verhältnissen durchgeführte Reaktion von Methyllithium mit Diazomethan[3] das in seiner Handhabung weniger gefährliche Diazomethyllithium der allgemeinen Zusammensetzung $(CHN_2)Li$. In der Folgezeit bildete nun Diazomethyllithium die Ausgangsverbindung für die Isodiazomethandarstellung. Zur Hydrolyse bei schwach saurem $p_H$ bewährte sich eine gesättigte wässrige primäre $KH_2PO_4$-Lösung.

Durch Abdestillation des Äthers der Isodiazomethanlösung bei -50°C im Hochvakuum wurde eine gelbliche, leicht bewegliche Flüssigkeit erhalten, die sich bei 35°C explosionsartig zersetzt. Ebenso wurde festgestellt, daß sich ätherische Isodiazomethanlösungen mit ca 30proz. wässriger KOH quantitativ in Diazomethan umlagern.

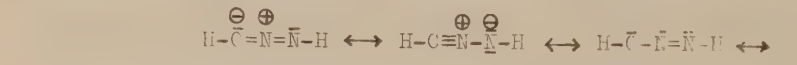
1965 gelang E.Müller, W.Rundel u.P.Küstner[4] eine indirekte Molekulargewichtsbestimmung des Isodiazomethans in Benzol.

---

3) E.Müller u. D.Ludsteck, Chem.Ber. 87,1887(1954).

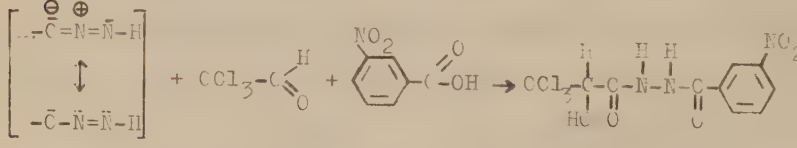
4) E.Müller, W.Rundel u. P.Küstner, Chem.Ber. 98,711(1965).

Es ergab sich, daß das Molekulargewicht des Isodiazomethans gleich dem Molekulargewicht des Diazomethans ist. Mit diesem Ergebnis war es nun möglich geworden Isodiazomethan monomolekular und mit einer mesomeriefähigen Nitriliminstruktur (3) zu formulieren[5].



3

Mit Chloral und m-Nitrobenzoesäure konnte Isodiazomethan zu N-[m-Nitro benzoyl]-N'-[2.2.2-trichlorlactoylhydrazin] (4) umgesetzt werden.



4

Diese Reaktion lehnt sich eng an die von M.Passerini[6] gefundene Reaktion der Isonitrile mit einer Carbonsäure und einer Carbonylverbindung an.

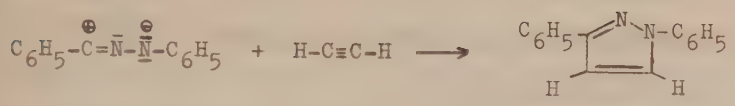
Diphenylnitrilimin, $C_6H_5-\overset{\oplus}{C}=\underline{N}-\underline{\overset{\ominus}{N}}-C_6H_5$, das als ein am C- und am endständigen N-Atom substituiertes Isodiazomethan aufgefaßt werden kann, ist durch seine große Bereitschaft zu 1,3-dipolaren Additionen mit Dipolarophilen wie Acrylnitril, Tetracyanoäthylen und Phenylisocyanat gekennzeichnet.

---

1) A.Müller, Neuere Anschauungen der organischen Chemie, 1. Aufl., S.230, Springer Verlag, Berlin 1940, hatte bereits auf diese Strukturmöglichkeit hingewiesen.

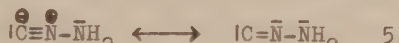
6) M.Passerini, Gazz.chim.ital. 61,964(1931).

Zum Beispiel bildet sich mit Acetylen 1,3-Diphenyl-pyrazol[7]



Das Ausbleiben solcher 1,3 dipolarer Additionsreaktionen beim Isodiazomethan und andererseits das Eingehen der für Isonitrile typischen Passerini - Reaktion legten den Gedanken einer Umformulierung des "Isomeren des Diazomethans" nahe.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es durch geeignete Reaktionen und durch physikalische Messungen die tatsächliche Struktur des Isodiazomethans aufzuklären und seine chemische Reaktivität abzutasten. Zur Diskussion steht das zur Nitriliminform(3) des Isodiazomethans tautomere Knallsäureamid(5)



für dessen Vorliegen bisher kein Anhaltspunkt gefunden werden konnte, jedoch von E.Müller und D.Ludsteck[8)9)] in Erwägung gezogen wurde. Zum anderen wird die bei der Darstellung von Isodiazomethan aus Diazomethan auftretende Zwischenstufe des Diazomethyllithiums und der Zusammenhang zwischen Diazomethan und Isodiazomethan chemisch untersucht.

---

7) B.Huisgen, H.Knupfer, R.Sustmann, G.Wallbillich u. V.Weberndörfer, Chem.Ber. 100,1580(1967).

8) E.Müller u. D.Ludsteck, Chem.Ber. 87,1891(1954).

9) D.Ludsteck, Dissertation Univ. Tübingen 1955.

## B. Theoretischer Teil

### I. Die Strukturaufklärung des Isodiazomethans

#### 1. Physikalische Messungen

##### a) NMR - Spektroskopie

Isodiazomethan ist als instabile Verbindung schwierig in Substanz rein darzustellen und nur in ätherischer Lösung in der zur Aufnahme der Spektren erforderlichen Konzentration genügend lange haltbar. Die in der Spektroskopie gebräuchlichen Lösungsmittel scheiden damit aus. Es wird deshalb eine Lösung des Isodiazomethans (z.T. auch aus Diazomethan und salzfreiem Methyllithium) in Decadeuterodiäthyläther hergestellt[10], wobei der Gehalt an normalem Äther unter 5% gehalten werden kann. Die verbleibenden Ätherbanden sind dadurch so klein, daß sie ein mögliches CH-Signal nicht vollständig verdecken.

Das NMR-Spektrum dieser Meßlösung zeigt bei -30°C nur eine, mehrere Hertz breite Bande, deren Intensität etwa fünfmal größer als diejenige der Signale des Äthers ist. Die Bandenlage wird mit Hilfe der Methyl-Bande des Äthers ($\tau$ = 8.84) zu $\tau$ = 3.6 bestimmt. Das unter den gleichen Versuchsbedingungen aufgenommene isomere Cyanamid zeigt ein ähnlich breites Signal bei $\tau$ = 4.54.

---

10) E.Müller, P.Kästner, R.Beutler, W.Kundel, H.Suhr u. B.Zeeh, Liebigs Ann.Chem. 713,87(1968).

Für die Nitriliminstruktur(3) sollte man zwei Banden erwarten. Ein zufälliges Zusammenfallen der beiden Banden kann durch Aufnahme der Spektren bei verschiedenen Temperaturen ausgeschlossen werden. Im Bereich von $-60^{\circ}$ bis $-10^{\circ}$ verschiebt sich das Signal des Isodiazomethans um 60 Hz, zeigt dabei aber weder eine Änderung der Bandenform, noch eine Aufspaltung in verschiedene Signale. - Gegen ein Zusammenfallen der Signale spricht ferner die Bandenlage.

Falls Struktur(3) zutrifft sollte außerdem die CH-Bande bei $\tau = 4.5 - 5$ liegen, ähnlich wie es beim Benzaldehydphenyl-hydrazon gefunden wurde ($\tau = 4.71$)[11]. Die Banden des Isodiazomethans ähneln in Form und Lage eher der von Carbonsäureamiden ($\tau = 3.5 - 3.8$).

Wird der Isodiazomethan-Lösung festes Kaliumhydroxid zugegeben, so verschwindet bei $-30^{\circ}$ innerhalb von etwa 20 Min. das Signal bei $\tau = 3.6$; dafür erscheint in gleichem Maße die $CH_2$-Bande des Diazomethans bei $\tau = 6.80$[12]. Der Austausch des Wasserstoffs im Isodiazomethan durch Deuterium läßt das NMR-Signal völlig verschwinden.

Die Bandenlage und -form, die Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung und die äußerst leichte Austauschbarkeit der Protonen sprechen gegen das Vorliegen einer CH-Gruppierung [Nitriliminform(3)]. Die Banden lassen sich dagegen gut mit dem Vorliegen einer Aminogruppe [Knallsäure-

---

11) A.Ledwith u. E.C.Friedrich, J.Chem.Soc. London 1964,504.

12) H.Suhr, Chem.Ber. 96,1720(1963).

amidform(5) vereinbaren. In alter Sprechweise wäre damit das Isodiazomethan als Hydrazon des Kohlenmonoxids zu benennen, während die systematische Bezeichnung N-Isocyanamin ist.

b) IR - Spektroskopie

Zur Aufnahme der IR-Spektren werden ebenfalls Isodiazomethanlösungen in Diäthyläther und Decadeuterodiäthyläther hergestellt.

Es sind die in Tab.1 angegebenen Absorptionsbanden beobachtet worden.

| Isodiazomethan | | | | Cyanamid[13] | |
|---|---|---|---|---|---|
| nicht-deuteriert | | deuteriert | | | |
| $(C_2H_5)_2O$ | $(C_2D_5)_2O$ | $(C_2H_5)_2O$ | $(C_2D_5)_2O$ | $H_2N-CN$ | $D_2N-CN$ |
| 3290 s | 3290 s | - | - | 3365 vw | - |
| - | - | 3250[a] | ca 3250[a] | 3272 vs | 3300[c] m |
| 3172 s | 3170 s | - | - | 3140 s | - |
| - | - | 2470 s | 2470 s | - | 2458 s |
| - | - | 2420 s | 2420 s | - | 2368 s |
| - | - | 2330 s | 2330 s | - | - |
| 2140 m | CD-Valenz- | 2130 m | CD-Valenz- | 2259 vs | 2220 vs |
| 2095[b] | schwingung | 2095[b] | schwingung | - | - |
| 1630 | 1635 | - | - | 1586 ms | - |
| - | - | - | - | - | 1225 |

[a] Vermutlich HDN-N=C Absorption. - [b] Diazomethan $CH_2N_2$. - [c] HDN-CN

Tab.1 IR-Absorptionen $\left[cm^{-1}\right]$ von Isodiazomethan und Deuteroisodiazomethan in Diäthyläther und Perdeuterodiäthyläther sowie von Cyanamid

Mit Hilfe der von H.Fletcher und F.B.Brown[13] angegebenen Zuordnung für Cyanamid ist es möglich die IR-Absorptionen des Isodiazomethans wie folgt zu deuten[14]:

3290/3170 $cm^{-1}$: Valenzschwingungen der $NH_2$-Gruppe. (Möglicherweise handelt es sich, wie beim Cyanamid beobachtet[8], bei einer dieser starken Banden um eine Oberschwingung der Deformationsfrequenz, so daß eine bei ca. 3400 $cm^{-1}$ als Schulter gerade noch angedeutete schwache Absorption als zweite Valenzschwingung anzusehen wäre. Beim Cyanamid wurde die starke Absorption bei 3140 $cm^{-1}$ als Oberschwingung, die sehr schwache Absorption bei 3365 $cm^{-1}$ als $\nu_{as}$ identifiziert.) Durch Deuterierung erfolgt Verschiebung nach dem Bereich von 2330-2470 $cm^{-1}$, in dem drei starke Absorptionen beobachtet werden ($1.31 \leq \nu_H/\nu_D \leq 1.36$).

1630 $cm^{-1}$: $NH_2$-Deformation, die sich bei Deuterierung analog dem Wert beim Cyanamid in die Gegend von 1200 $cm^{-1}$ verschieben sollte, dort aber vom Lösungsmittel überdeckt wird. Bei der dritten Bande im Bereich um 2400 $cm^{-1}$ könnte es sich um die Oberschwingung dieser Deformationsfrequenz handeln.

Die bei 2095 $cm^{-1}$ mit stark wechselnder Intensität auftretende Absorption stammt mit großer Wahrscheinlichkeit vom Diazomethan, das während der Aufnahme durch Umlagerung entsteht.

---

13) W.H.Fletcher u. F.B.Brown, J.Chem.Phys. 39,2478(1963).

14) Für die Aufnahme und die Diskussion der NMR- und IR-Spektren danke ich den Herren Dr.P.Kästner, Priv.Doz. Dr.W.Rundel, Priv.Doz.Dr.H.Suhr u. Dr.J.F.Ogilvie.

Die sehr intensive Bande bei 2140 bzw. 2130 $cm^{-1}$ müßte der Isonitril-Gruppe zugeordnet werden ($\nu_{N\equiv C}^{\oplus\ominus}$).

Die große Ähnlichkeit der IR-Spektren von Isodiazomethan und von Cyanamid steht ebenfalls, wie die Interpretation des NMR-Spektrums von Isodiazomethan, im Einklang mit der Knallsäureamid-Struktur(5).

## 2. Chemische Untersuchungen

### a) Die Reaktion mit Chloral

Das Ziel dieser Versuche war eine Reaktion des Isodiazomethans zu finden, an der beide Wasserstoffatome der endständigen $NH_2$-Gruppe beteiligt sind. Bei der Umsetzung von Isodiazomethan mit Chloral findet man in ca.16% d.Th. Trichlormilchsäure-[(2.2.2-trichlor-äthyliden)-hydrazid] (6) vom Schmp. 221-222°.

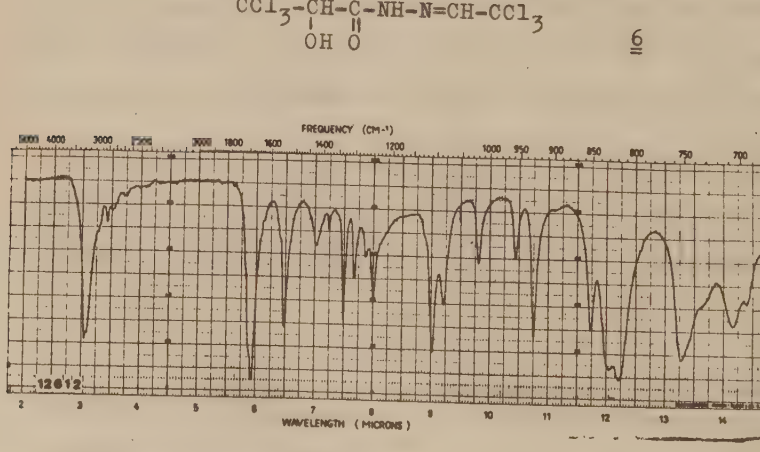
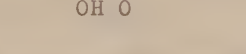



Abb.1 IR-Spektrum von Trichlormilchsäure-[(2.2.2-trichlor-äthyliden)-hydrazid](6)

Zur Strukturaufklärung wird 6 mit 4n HCl hydrolysiert. Bei der Aufarbeitung gelang es das bisher unbekannte Trichlormilchsäure-hydrazid(7),



7

und Trichlormilchsäure, die wiederum aus 7 durch Spaltung entstanden ist, zu isolieren.

Da Trichlormilchsäure-hydrazid(7) auf dem üblichen Weg aus Hydrazinhydrat und Trichlormilchsäureester nicht dargestellt werden kann[15], was durch eigene Versuche bestätigt wurde, ist die Struktur von 7 massenspektrometrisch gesichert worden.

Das Massenspektrum von Trichlormilchsäure-hydrazid(7)

Verbindungen, die ein oder mehrere Chloratome enthalten, liefern im Massenspektrometer infolge der Isotopenverteilung des Chlors jeweils Gruppen von Fragmenten mit charakteristischen Intensitätsverhältnissen, aus denen die Anzahl der darin enthaltenen Chloratome abgelesen werden kann[16]. Trichlormilchsäure-hydrazid zeigt deshalb das Molekülion mit einem für drei Chloratome typischen Muster (m/e 206, 208 und 210 im Verhältnis von ca. 3:3:1)[17].

---

15) H.Irving, J.Chem.Soc.[London] 1936, 797.

16) vgl.z.B. K.Biemann, "Mass Spectrometry", McGraw-Hill 1962, S.66.

17) im folgenden wird von einer Gruppe isotoper Bruchstücke nur noch das Fragment mit der kleinsten Masse ($^{35}Cl$)

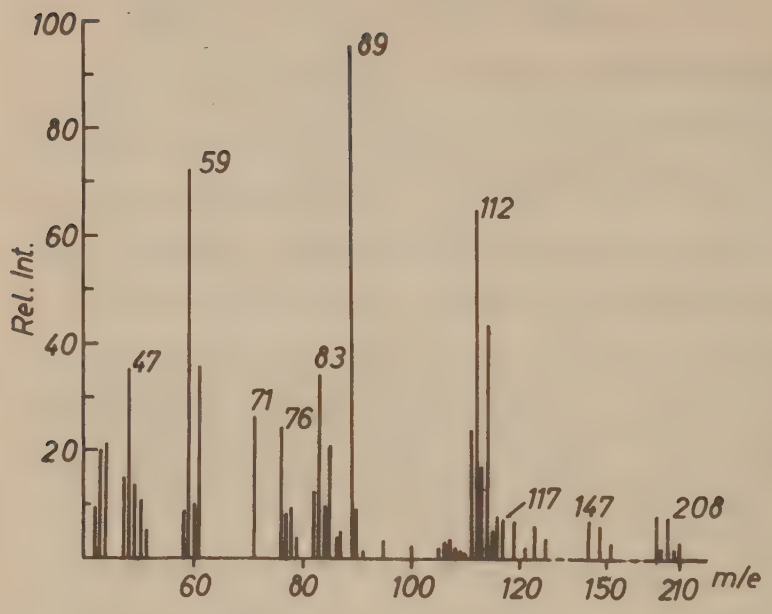
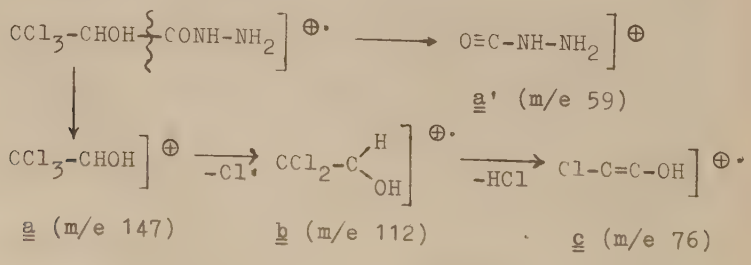
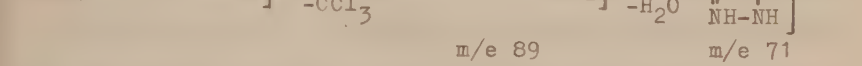



Abb. 2 Massenspektrum von Trichlormilchsäure-hydrazid bei 70 eV und 230°C

Spaltung des Moleküls an der mittleren C-C-Bindung verursacht zwei Fragmente a und a', von denen a in der im Schema angegebenen Weise weiterzerfällt:



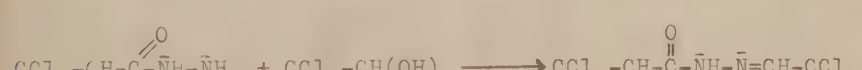
Die Abspaltung der Trichlormethylgruppe aus dem Molekülion und anschließende Wasserabspaltung, vermutlich unter Beteiligung des Wasserstoffes der $NH_2$-Gruppe, führt zu folgender Fragmentierung:



m/e 89 m/e 71

Für den zweiten Schritt wird ein metastabiler Peak gefunden (beob. 56.7, ber. 56.64). Außerdem treten die Ionen $CCl_3^{\oplus}$, $CHCl_2^{\oplus}$ und $CHCl^{\oplus\cdot}$ (m/e 117,83 und 47) auf.

Der indirekte Nachweis des bei der Spaltung von Trichlormilchsäure-[(2.2.2-trichloräthyliden)-hydrazid] (6) ebenfalls zu erwartenden Chlorals (bzw. dessen Hydrats) gelang durch Resynthese von 6. Das durch die Hydrolyse erhaltene Trichlormilchsäure-hydrazid(7) reagiert mit Chloralhydrat wieder zu 6.



7 6

Ebenso kann zur Strukturabsicherung von Trichlormilchsäure-[2.2.2-trichloräthyliden)-hydrazid](6) das Massenspektrum verwendet werden.

Diskussion des Massenspektrums von 6

6 zeigt keinen Molekülpeak, sondern als erste Fragmente ein Ion M-Cl (m/e 299) sowie einen intensiven Peak bei M-$CCl_3$ (m/e 217). Der Teil des Moleküls, der sich von der Trichlormilchsäure ableitet, fragmentiert analog zu der schon beim Trichlormilchsäure-hydrazid formulierten Sequenz a→b→c:

$Cl_3C$-CHOH-{CONH-N=CH-$CCl_3$ }$^{\oplus\cdot}$ → a ⟶ b ⟶ c

m/e 147 m/e 112 m/e 76

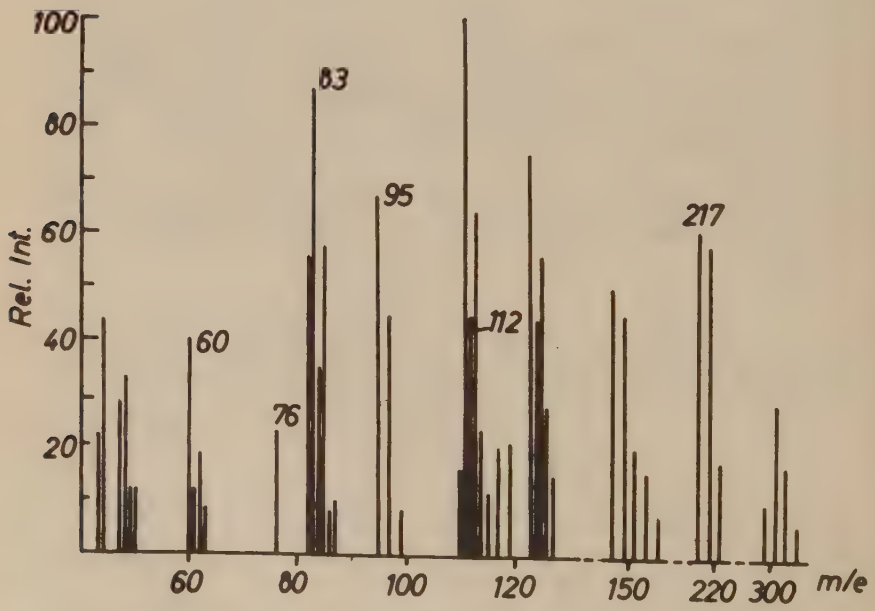



Abb.3 Massenspektrum von Trichlormilchsäure-[(2.2.2-trichlor-äthyliden)-hydrazid] (6) bei 70eV und 230°C

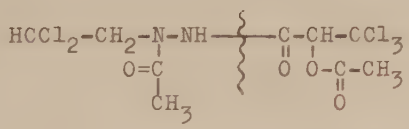
Im unteren Massenbereich treten außerdem die Ionen $CCl_3^{\oplus}$ (m/e 117), $ClC{=}CH^{\oplus}$ (m/e 95), $CHCl_2^{\oplus}$ (m/e 83), $ClC{=}CH^{\oplus\cdot}$ (m/e 607 und $CH_2Cl^{\oplus}$ (m/e 48) auf.

Außerdem gelang eine Hydrierung von 6 unter Erhalt des Molekülgerüstes.

Die Hydrierung von Trichlormilchsäure-[(2.2.2-trichloräthyliden)-hydrazid](6)

Die Hydrierung mit $PtO_2$ in $CH_3COOH/Ac_2O$ = 50/50 liefert eine Verbindung(8) vom Schmp. 177°C.

Aufgrund einer Molekulargewichtsbestimmung (379,3 osmometrisch in $CH_3OH$), der Elementaranalyse, IR-spektroskopischer Untersuchungen und der massenspektrometrischen Aussagen wird ein N-(2.2-Dichlor-äthyl)-N-acetyl-N'-(3.3.3-trichlor-2-acetoxy-propionyl)-hydrazin(8) postuliert.



MG 387

8

m/e 217

Das Massenspektrum von 8 zeigt in hoher Intensität lediglich ein Fragment in dem für 3 Cl-Atome typischen Muster (m/e 217,219 und 221 im Verhältnis 3:3:1).

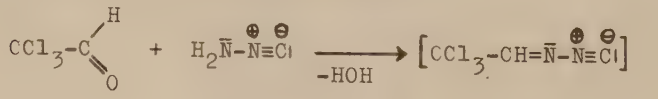
Da das im Massenspektrum vorliegende $Cl_3$-Muster nur der rechten Hälfte des Moleküls zugeordnet werden kann, ist die obige Struktur wahrscheinlich gemacht.

Ebenso zeigt das IR-Spektrum von 8 die zu erwartenden Absorptionen in $[cm^{-1}]$.
3400(s) NH-Schwingung; 3000(m), 2950(m) CH-Valenzschwingungen; 1460(m) 1370(m) C-H-Deformationschwingungen; 1770(m) Ester-; 1710(m) Amid-; 1660(s) Amid-; 1210(s) oder 1250(s) Ester-Schwingungen; 825(s), 785(s), 755(s) C-Cl-Schwingungen.

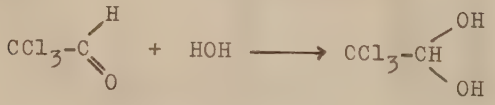
Der Mechanismus der Chloralreaktion des Isodiazomethans

Gestützt auf das Ergebnis der unter 1) beschriebenen Spektren des Isodiazomethans läßt sich folgender Mechanismus angeben:

α) Bildung einer Schiffschen-Base.

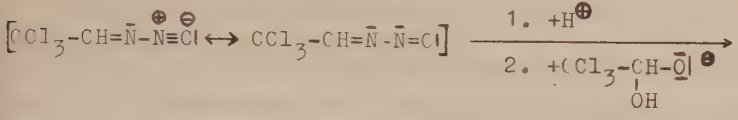


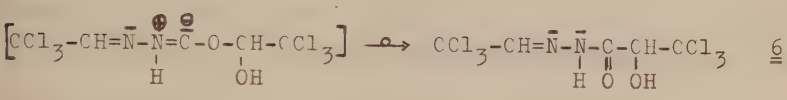
β) Reaktion zum Chloralhydrat.



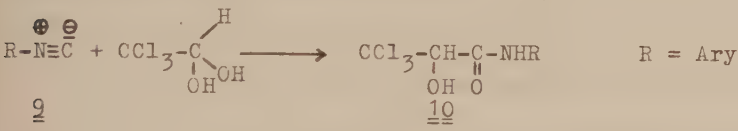
γ) Der Reaktionsmechanismus der Addition von Chloralhydrat an die Isonitrilgruppe wird über einen 2-bindigen Kohlen-

stoff[18] und über die von I.Hagedorn vorgeschlagene N-Protonierung von Isonitrilen[19] wie folgt formuliert:

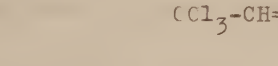




Die Umsetzung des Chloralhydrates mit Isonitrilen(9) wie sie unter γ) formuliert ist, wurde schon von M.Passerini[20] im Jahre 1922 beschrieben und führt in heftiger Reaktion zu Trichlormilchsäure-amiden(10).



Ebenso anzuführen ist an dieser Stelle die neulich aufgefundene Reaktion[21] von Chloral mit Hydrazin zu Trichloräthyliden-trichloracetyl-hydrazid(11).



Die Bildung von Trichlormilchsäure-[(2.2.2-trichlor-äthyliden)-hydrazid](6) aus Chloral und Isodiazomethan ist ein

---

18) vgl.z.B. I.Ugi, Jahrbuch d.Akad.d.Wissensch. in Göttingen 1964, S.21, Vandenhoeck und Ruprecht, Göttingen 1965.

19) I.Hagedorn u. H.Eholzer, Chem.Ber. 98,936(1965).

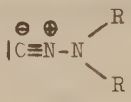
20) M.Passerini, Gazz.chim.ital.,52,432(1922).

21) C.N.Giannios, A.C.Hazy u. J.V.Karabinos, J.org.Chem. 33,2076(1968).

chemischer Beweis für die Struktur des Isodiazomethans als Knallsäureabkömmling.
Das Isodiazomethan hat als Knallsäureamid oder N-Isocyanamin an der endständigen $NH_2$-Gruppe reagiert und ist eine seit langem bekannte Isonitrilreaktion eingegangen.

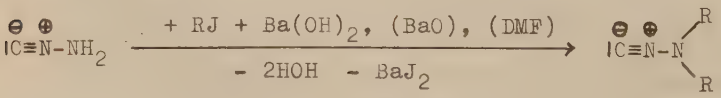
b) Die Alkylierung des Isodiazomethans

Eine schonende Alkylierung des Isodiazomethans sollte bei Annahme der Knallsäureamid-Struktur zu den von H.Bredereck[22] hergestellten N-Isocyan-dialkylaminen(12)führen.



12

Das Isodiazomethan könnte damit in eine Reihe von chemisch verwandten Verbindungen gestellt werden. Erst nach vielen vergeblichen Alkylierungsversuchen[9] gelang es nach der Methode von R.Kuhn u. H.Trischmann[23] durch Umsetzung einer ätherischen Isodiazomethan-Lösung mit Äthyl- bzw. Methyljodid in Gegenwart von $Ba(OH)_2$ und Dimethylformamid bei $0^oC$ das Isodiazomethan sowohl zu äthylieren als auch zu methylieren.



(12a) R = $C_2H_5$ (12b) R = $CH_3$

---

22) H.Bredereck, B.Föhlisch u. K.Walz, Liebigs Ann.Chem. 686,94(1965).

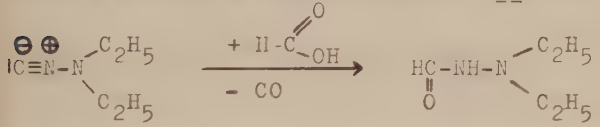
23) R.Kuhn u. H.Trischmann, Chem.Ber. 96,284(1963).

Die Reaktion setzt in beiden Fällen bereits nach kurzer Zeit ein, erkennbar durch einen von Isodiazomethan deutlich unterscheidbaren starken Isonitrilgeruch.

Die Ausbeute an N-Isocyan-diäthylamin(12a) beträgt nach vollständigem Verbrauch des Isodiazomethans (2Tage) 16%, wobei allerdings zu berücksichtigen ist, daß sich in dieser Zeit unter den angewandten Bedingungen 15-20% des ursprünglich eingesetzten Isodiazomethans zersetzen.

Die Struktur von 12a folgt aus seinem IR-Spektrum, das mit dem in der Literatur[22] angegebenen identisch ist. Ebenso treten im Massenspektrum von N-Isocyandiäthylamin(12a) der Molekülpeak $M^{\oplus}$ 98 (13% relat.Int.), und die Fragmente $M^{\oplus}-CH_3$ 83 (90% relat.Int.) und $M^{\oplus}-C_2H_5$ 69 (20% relat.Int.) auf.

N-Isocyan-diäthylamin(12a) wurde auch mit Ameisensäure[24] zu N.N-Diäthyl-N'-formyl-hydrazin(13)[22] umgesetzt:



12a 13

Auch das Massenspektrum von N.N-Diäthyl-N'-formyl-hydrazin(13) hat den Molekülpeak $M^{\oplus}$ 116 (7% relat.Int.) und die Fragmente $M^{\oplus}-CH_3$ 101 (16% relat.Int.) und $M^{\oplus}-C_2H_5$ 87 (87% relat.Int.).

---

24) H.Bredereck, B.Föhlisch u.K.Walz, Liebigs Ann.Chem. 688,93(1965).

Das N-Isocyan-dimethylamin(12b) ist in Substanz schon bei Raumtemperatur zersetzlich. Zu seiner Charakterisierung wird deshalb die Reaktionslösung direkt mit Ameisensäure formyliert. Eine anschließende Sublimation liefert Kristalle vom Schmp. 58-59°C, die mit N.N-Dimethyl-N'-formyl-hydrazin (14)[25] identisch sind, wie der Mischschmp. und der Vergleich der IR-Spektren zeigt.

Die erfolgreiche Methylierung und Äthylierung des Isodiazomethans zu N-Isocyan-dialkylaminen(12) beweist also ebenfalls, daß eine N-Isocyan-amin- oder, anders benannt, eine Knallsäureamid-Struktur vorliegt. Außerdem haben die beiden Alkylierungsversuche das Ergebnis, daß das Isodiazomethan der Grundstoff der von H.Bredereck dargestellten N-Isocyan-dialkylamine(12) ist.

c) Die Isonitrilreaktion mit Stickstoffwasserstoffsäure

Isonitrile reagieren mit Stickstoffwasserstoffsäure unter Bildung von Tetrazolen[24)26].

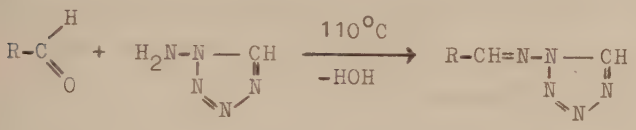
Durch Umsetzung einer ätherischen Isodiazomethanlösung mit einer benzolischen Lösung von Stickstoffwasserstoffsäure bei 6°C erhält man erwartungsgemäß 1-Amino-tetrazol(15).

---

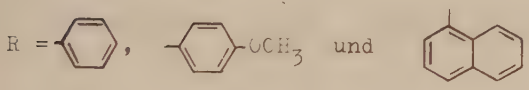
25) R.Beltramy u. E.Bisgel, J.Am.chem.Soc. 78,2467(1956).

26) E.Oliveri-Mandala u.B.Alagna, Gazz.chim.ital.90,II, 441(1910).

Zur Identifizierung von 15 wurden daraus die Schiffschen Basen 1-Benzylidenamino-tetrazol(16a), 1-(4-Methoxy-benzyliden-amino)-tetrazol(16b)[27] und 1-(α-Naphthylidenamino)-tetrazol(16c) hergestellt.




15 16a-c




16a 16b 16c

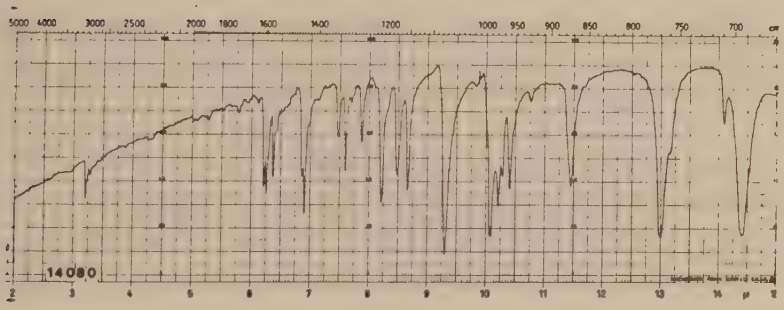



Abb.4 IR-Spektrum von 1-Benzylidenamino-tetrazol(16a)

---

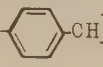
27) I.Hagedorn u. H.-D.Winkelmann, Chem.Ber. 99,850(1966).

Massenspektroskopische Untersuchungen der Schiffschen Basen des 1-Amino-tetrazols(15)

Die vorliegenden 3 Schiffschen Basen zeigen eine interessante Fragmentierung. Durch den Elektronenstoß bildet sich ein Hauptfragment, das durch Spaltung an der mittleren C=N-Doppelbindung entstanden ist.

Für die einzelnen Verbindungen werden zusammen mit dem Hauptfragment (100% relat.Int.) folgende Massenpeaks erhalten:

1-Benzylidenamino-tetrazol(16a) m/e (% relat.Int.)= 173($M^{\oplus}$,2); 118(9); 90($C_6H_5$-CH]$^{\oplus\cdot}$, 100); 89(30); 77(8); 63(14); 51(13); 45(5).

1-(4-Methoxy-benzylidenamino)-tetrazol(16b) m/e (% relat.Int.)= 203($M^{\oplus}$,11); 148(5); 133(13); 120($CH_3O$-  -CH]$^{\oplus\cdot}$,100); 105(75); 91(72); 77(40); 51(35).

1-( -Naphthylidenamino)-tetrazol(16c) m/e (%relat.Int.)= 213($M^{\oplus}$,13); 168(5); 140( -CH]$^{\oplus\cdot}$,100); 139(45); 70(19).

Als Beispiel sei in Abb.5 die Fragmentierung von 1-Benzylidenamino-tetrazol(16a) aufgezeichnet.

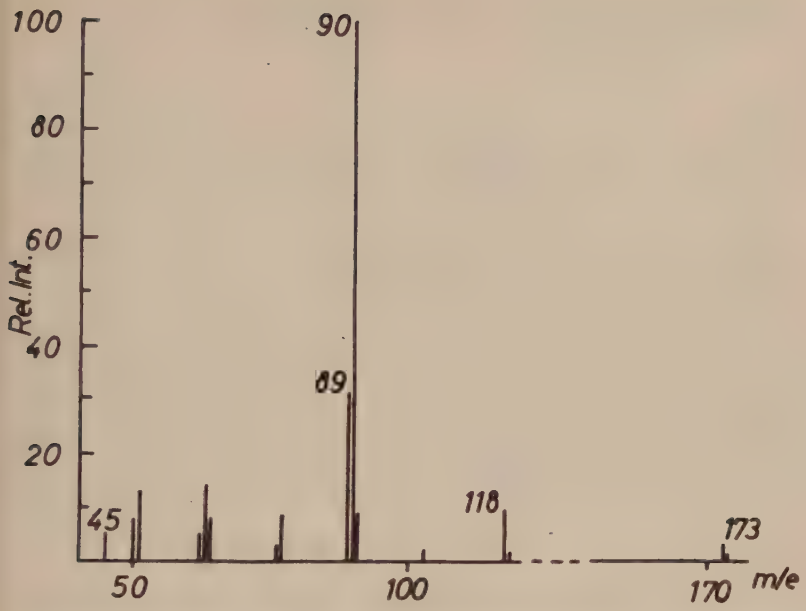
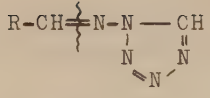



Abb.5 Massenspektrum von 1-Benzylidenamino-tetrazol(16a) bei 70eV und 95°C

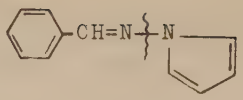
Diese elektronenstoßinduzierte Spaltung einer Doppelbindung, die formal zur Bildung eines ionisierten Carbens(17a-c) führt, ist in der Massenspektrometrie ein sehr seltener Prozess[28].

---

28) vgl.z.B. H.Budzikiewicz, C.Djerassi u. D.H.Williams, Mass Spectrometry of Organic Compounds, S.18, Holden-Day, San Francisco 1967.



16a-c



18

17a-c 17a 17b 17c

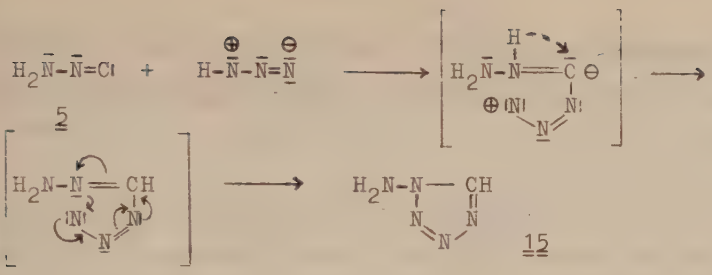
Die Ursache für das Eintreten dieser Spaltung im vorliegenden Fall dürfte in der Möglichkeit zur gleichzeitigen Bildung von drei stabilen Neutralteilchen ($2N_2$ + HCN) aus der Tetrazolhälfte zu suchen sein, woraus ein relativ großer Energiegewinn resultiert. Ersetzt man drei Stickstoffatome des Tetrazolringes durch CH (Typ(18))[29], so beobachtet mán nur noch Spaltungen an den Einfachbindungen. Vergleiche in diesem Zusammenhang auch die Beobachtungen von B.Zeeh und R.Beutler bei der Fragmentierung von Azinen[30].

Der Reaktionsmechanismus der Bildung von 1-Amino-tetrazol(15) wird - ebenso wie bei der Chloralreaktion - über einen 2-bindigen Kohlenstoff[18] und über die von I.Hagedorn vorgeschlagene N-Protonierung von Isonitrilen[19] beschrieben:

---

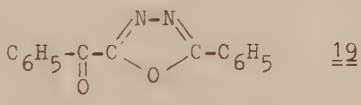
29) Ich danke Herrn Professor Dr.K.Flitsch, Universität münster, für die Überlassung dieser Substanz. Ebenso gilt mein Dank Herrn Dr.B.Zeeh für anregende Diskussionen bei der Interpretation der Massenspektren.

30) B.Zeeh u. R.Beutler, Org.Mass Spectrometry, 1968,791.



d) Die Umsetzung von Isodiazomethan mit Benzoylchlorid

Wird dem Reaktionsgemisch aus Isodiazomethan und Benzoylchlorid, im Gegensatz zu früheren erfolglosen Versuchen[31], ein HCl-bindendes Mittel (z.B. Trimethylamin) zugesetzt, dann entsteht in 19% Ausbeute 2-Phenyl-5-benzoyl-1.3.4-oxadiazol(19).



19

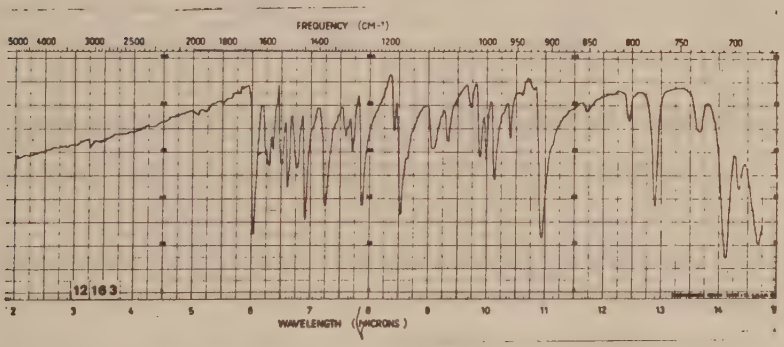
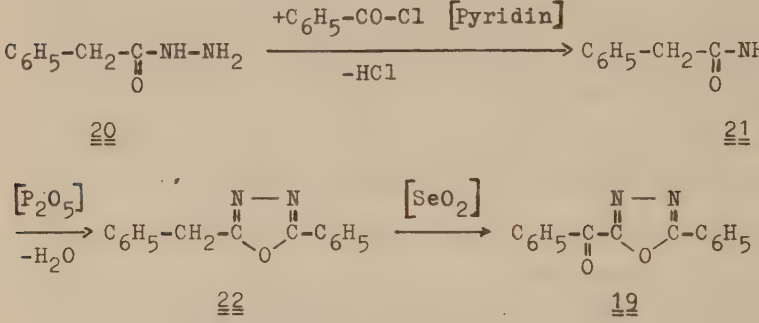



Abb.6 IR-Spektrum von 2-Phenyl-5-benzoyl-1.3.4-oxadiazol(19)

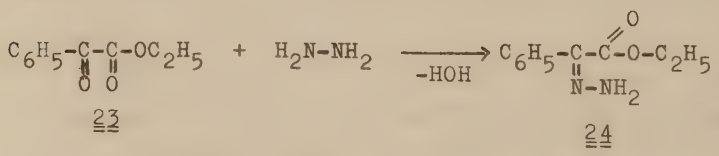
31) P.Kästner, Diplomarbeit Univ. Tübingen 1963.

Die Struktur dieses bisher in der Literatur noch nicht beschriebenen Oxadiazols wurde durch eine unabhängige Synthese gesichert.

Ausgehend von Phenylessigsäure-hydrazid(20) erhält man durch Umsetzung mit Benzoylchlorid in Pyridin N-Phenyl-acetyl-N'-benzoylhydrazin(21). Dieses wird mit $P_2O_5$ zu 2-Phenyl-5-benzyl-1.3.4-oxadiazol(22) kondensiert, welches dann schließlich mit $SeO_2$ zu 2-Phenyl-5-benzoyl-1.3.4-oxadiazol(19) oxidiert wird.



Eine Synthese ausgehend von Phenylglyoxylsäure-hydrazid ($C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH-NH_2$) ist nicht durchführbar, da sich aus Phenylglyoxylsäureester(23) und Hydrazin Phenylglyoxylsäure-hydrazon (24) bildet[32]:



32) Th.Curtius u. H.Lang, J.Pr.Chem.2 44, 556(1891).

Einfach ist das 70eV-Massenspektrum von 2-Phenyl-5-benzoyl-1.3.4-oxadiazol(19) wegen der relativ geringen Anzahl von Bruchstücken zu interpretieren.

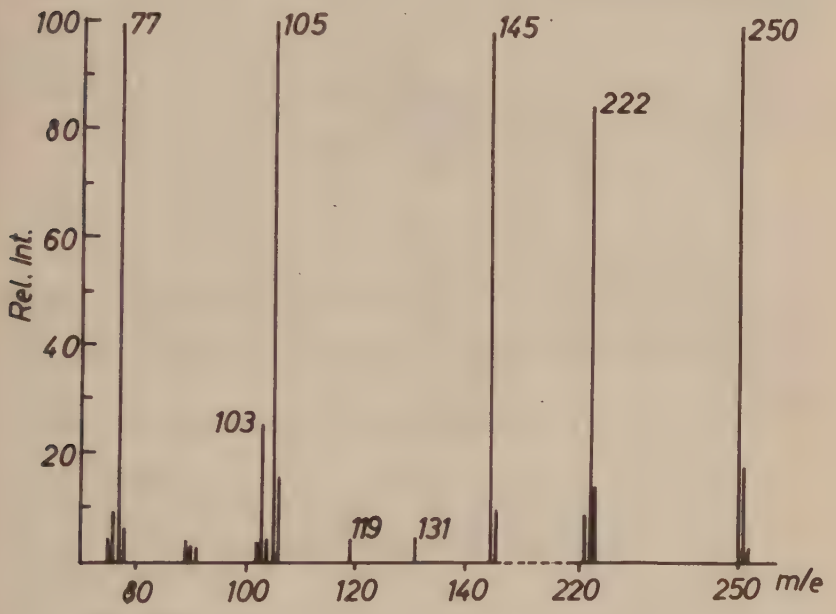
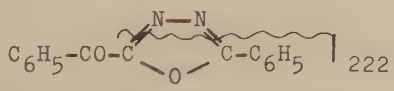


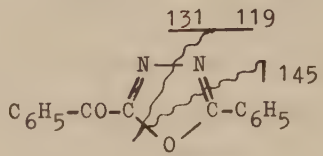

Abb.7 Massenspektrum von 2-Phenyl-5-benzoyl-1.3.4-oxadiazol(19)

Nach dem Molekülpeak bei m/e 250 entsteht durch Stickstoffabspaltung - wie die Hochauflösung zeigt - als erstes Fragment ein Ion der Masse m/e 222(M-28). Für diesen Übergang wird außerdem ein metastabiler Peak bei 197.1 beobachtet (berechnet 197.14). Die beiden Stickstoffe müssen im Molekül demnach benachbart sein:



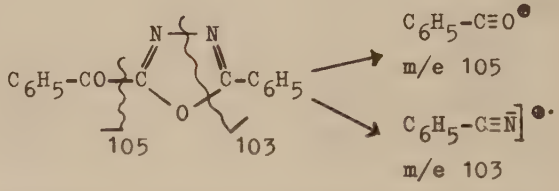

19

Anschließend findet man drei Fragmente bei den Massenzahlen 145, 131 und 119, die drei weiteren Spaltungsmöglichkeiten des Fünfringes entsprechen und zugleich die Reihenfolge der Ringatome festlegen:




19

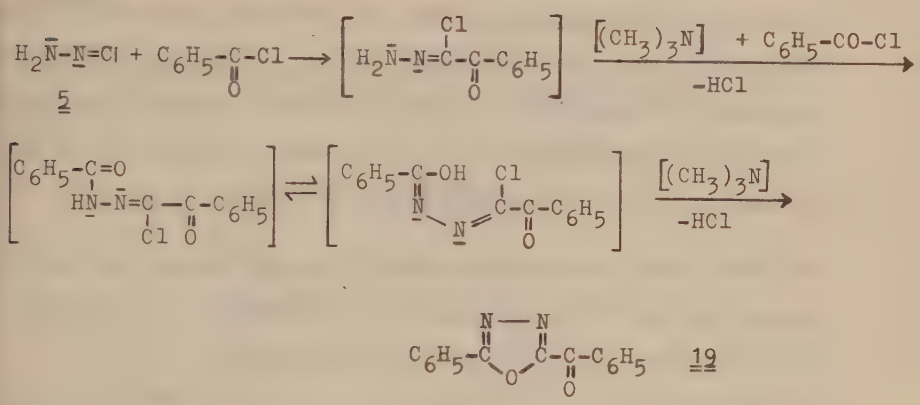
Im unteren Massenbereich treten erwartungsgemäß mit großer Intensität die Ionen $C_6H_5CO^{\oplus}$, $C_6H_5CN]^{\oplus\cdot}$ und $C_6H_5^{\oplus}$ (m/e 77) auf:




Die elementare Zusammensetzung aller angegebenen Bruchstücke ist durch hochauflösende Massenspektrometrie gesichert.

Der Mechanismus der Bildung von 1-Phenyl-5-benzoyl-1.3.4-oxadiazol(19) stellt sich ausgehend von der Knallsäureamid-Struktur des Isodiazomethans und einer primären Addition

von Benzoylchlorid an den endständigen Isonitril-Kohlenstoff wie folgt dar:



e) Die Komplexbildung mit Schwermetallen

Die Bildung von Schwermetallkomplexen wird als charakteristisch für die Isonitrilstruktur[33] angesehen.

Durch Umsetzung einer ätherischen Kobalt(II)-jodid-Lösung bzw. einer äthanolischen Kobalt(II)-chlorid-Lösung[34] mit einer ätherischen Knallsäureamid-Lösung unter $N_2$ werden tatsächlich solche Komplexe(25 und 26) erhalten.

---

33) L.Malatesta, Isocyanide Complexes of Metals, S.283, in F.A.Cotton, Progress in Inorg.Chem., Vol.I, Interscience Publishers, Inc., New York, 1959.

34) A.Sacco u. M.Fremi (Gazz,chim.ital. 1959,1800) stellten durch Umsetzung von $CoJ_2$ bzw. $CoCl_2$ mit Methylisonitril in äthanolischer Lösung Tetrakis-methylisocyano-kobalt(II)-jodid und das entsprechende Chlorid dar.

Für Kobalt(II)-Isonitrilkomplexe kommen nun entweder oktaedrische oder tetracoordinierte Strukturen mit vier Isonitril-Liganden und zwei Halogenatomen als Anionen in Frage[35]. Für den Kobalt(II)-jodidkomplex(25) wurden in DMF Leitfähigkeitsmessungen durchgeführt, die das Vorliegen eines Elektrolyten anzeigen (vgl.experim.Teil, S.65). Daher liegt - zumindest in Lösung - eine tetrakoordinierte Struktur vor.

Auf Grund der Elementaranalysen, IR-Spektren und des Ergebnisses der Leitfähigkeitsmessungen werden für die Schwermetallkomplexe die folgenden Strukturen postuliert:
Tetrakis-aminoisonitril-kobalt(II)-jodid, $[Co(CNNH_2)_4]J_2$(25)
bzw. Tetrakis-aminoisonitril-kobalt(II)-chlorid, $[Co(CNNH_2)_4]Cl$
(26)

Durch Umsetzung einer Lösung von Trieisendodecacarbonyl in Eisenpentacarbonyl[36] mit einer ätherischen Knallsäureamid-Lösung erhält man eine in organischen Lösungsmitteln unlösliche Verbindung, der auf Grund der Elementaranalyse und des IR-Spektrums die Zusammensetzung $Fe(CO)_3(CNNH_2)_2$, Eisen-bis-aminoisonitril-tricarbonyl(27) zugeschrieben[37] wird.

---

35) F.A.Cotton u. G.Wilkinson, Anorg.Chemie, S.809, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße, 1967.

36) W.Hieber u. D.v.Pigenot, Chem.Ber. 89,193(1956).

37) Es ist zu bemerken, daß die Komplexe kaum gereinigt werden können (Unlöslichkeit in org. Lösungsmitteln, leichte Zersetzlichkeit) und daß bei ihrer momentanen Bildung evtl Begleitstoffe der äther. Knallsäureamid-Lösung mitgefällt werden können.
Mit $NiCl_2$, RuCl und $Fe(CO)_4J_2$ (W.Hieber u. D.v.Pigenot, Chem.Ber. 89,610(1956) und Knallsäureamid entstehen Komplexverbindungen mit nichtstöchiometrischen Verhältnissen.

In jedem der erhaltenen Komplexe ist das Vorliegen eines Knallsäureamid-Bestandteiles IR-spektroskopisch sichergestellt.

Als Beispiel sei das IR-Spektrum von $[Co(CNNH_2)_4]Cl_2$ (26) angeführt.

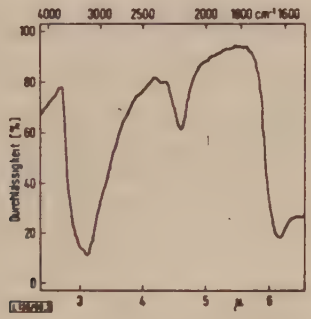



Abb.8 Ausschnitt aus dem IR-Spektrum von $[Co(\overset{\ominus}{C}\equiv\overset{\oplus}{N}-NH_2)_4]Cl_2$ (26)

Ebenso zeigen die in der Tab.2 zusammengestellten IR-Daten die gemeinsamen Eigenschaften der Knallsäureamid-Komplexe auf.

| Verbindung | $NH_2$-Valenz-schwingung | $NH_2$-Deform.-schwingung | $-\overset{\oplus}{N}\equiv\overset{\ominus}{Cl}$ Schwingung | $\Delta\tilde{\nu}(-\overset{\oplus}{N}\equiv\overset{\ominus}{Cl})$ |
|---|---|---|---|---|
| $CNNH_2$ in Äther | 3290/3170 K | 1630 K | 2140 K | |
| $Co(CNNH_2)_4Cl_2$ | 3370/3200 K | 1620 K | 2170 K | $\Delta\tilde{\nu}$ = 30 K |
| $Co(CNNH_2)_4J_2$ | 3450/3300 K | 1630 K | 2175 K | $\Delta\tilde{\nu}$ = 35 K |
| $Fe(CO)_3(CNNH_2)_2$ | 3400/3350 K | 1630 K | 2200 K | $\Delta\tilde{\nu}$ = 60 K |

Tab.2 IR-Spektren (KBr) von Isonitril-Metall-Komplexen

Aus diesen Daten folgt:

1. Das Knallsäureamid zeigt durch das Vorliegen der $NH_2$-Valenzschwingungen und der $NH_2$-Deformationsschwingung auch im Komplex seinen "Amin"-Charakter.
2. Im komplexgebundenen Knallsäureamid ist gegenüber dem freien Knallsäureamid die Valenzschwingung der Isonitrilgruppe nach höheren Frequenzen (30-60 $cm^{-1}$) verschoben[38]. Dies bedeutet eine Vergrößerung der Kraftkonstanten und somit eine Zunahme der Bindungsordnung der Isonitrilgruppe des Knallsäureamids über den Wert im nicht komplex gebundenen Isonitril, dessen Mesomerie folgendermaßen gekennzeichnet ist:

$$X\text{-}\overset{\oplus}{N}\equiv\overset{\ominus}{C}| \longleftrightarrow X\text{-}\bar{N}=C|$$

Aus den möglichen mesomeren Komplexformeln

$$H_2\bar{N}\text{-}\overset{\oplus}{N}\equiv\overset{\ominus}{C}\text{-}Me \longleftrightarrow H_2\bar{N}\text{-}\bar{N}=C=Me$$

A B

ist zu ersehen, daß offenbar die polare Formulierung A das größere Gewicht hat, während die Elektronenstruktur der Form B, die die sogenannte "back-donation" wiedergibt, zurückgedrängt ist.

---

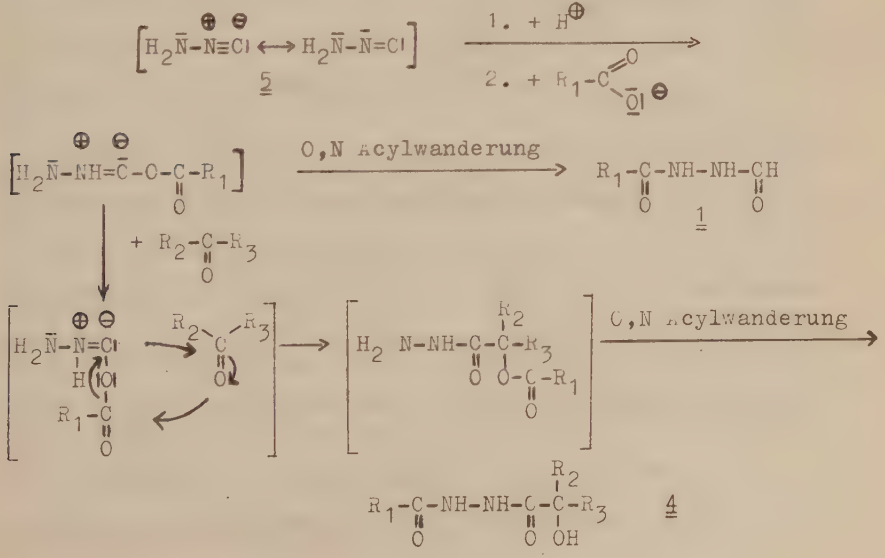
38) F.A.Cotton u. F.Zingales, J.Am.Chem.Soc. 83,351(1961).

3. Die chemische Deutung der Knallsäureamid-Struktur des Isodiazomethans.

Mit der Knallsäureamid-Formel, also der Isonitril-Struktur, stehen alle bisher bekannten Reaktionen des Isodiazomethans in Einklang.

Die in dieser Arbeit beschriebenen Reaktionen, sowie die früher gefundene Addition von Carbonsäuren unter Bildung von N-Formyl-N'-acyl-hydrazinen(1) und die Umsetzung mit Carbonylverbindung/Carbonsäure, die zu N-Acyl-N'-acyl-hydrazinen(4) führt, lassen sich zwanglos über den Isonitril-kohlenstoff formulieren.

Es können deshalb folgende Mechanismen über die Reaktion des Knallsäureamids mit Carbonsäuren und über die Passerini-Reaktion des Knallsäureamids mit der Kombination Carbonsäure/Carbonylverbindung angegeben werden:




4

Weitere Beweise für das Vorliegen der N-Isocyan-aminstruktur sind die Polymerisation zu noch unbekannten Verbindungen, das charakteristische Nichteintreten 1,3 dipolarer Additionen und schließlich auch der intensive Isonitrilgeruch. Ebenso können die von Hagedorn und Eholzer[39] in einigen Fällen isolierten N-Isonitrile der Form $>C=N-NC$ als "Azomethine" des Knallsäureamids aufgefaßt werden.

Historisch gesehen ist die Formulierung des Knallsäureamids nichts neues.

Bereits 1912 erwähnten H.Staudinger u. O.Kupfer[40] in ihrer Arbeit über eine Diazomethansynthese eine Knallsäureamid-Zwischenstufe.

Diese damals hypothetisch formulierte Struktur, ist nunmehr in Substanz isoliert worden. Man kann diese Reaktion heute wie folgt beschreiben:

$$HCCl_3 \xrightarrow[-HCl]{[KOH]} :CCl_2$$

$$H_2\bar{N}-\bar{N}H_2 + :CCl_2 \longrightarrow H_2\bar{N}-\overset{\oplus\ominus}{N}\equiv C: + 2\ HCl$$

$$\overset{\ominus\oplus}{:C\equiv N}-\bar{N}H_2 \xrightarrow{[KOH]} \overset{\ominus}{:CH_2}-\overset{\oplus}{N}\equiv N:$$

Staudinger-Kupfer-Reaktion

---

39) I.Hagedorn u. U.Eholzer, Angew.Chem. 74,499(1962).

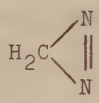
40) H.Staudinger u. O.Kupfer, Chem.Ber. 45,501(1912).

## II. Die Doppeltautomerie zwischen Diazomethan und Knallsäureamid

### 1. Der Kreisprozess über Diazomethan und Knallsäureamid

Wenn man Knallsäureamid und Diazomethan bezüglich der Farbe, des Geruchs und auch der chemischen Eigenschaften miteinander vergleicht, liegt es nahe auf eine engere Verwandschaft dieser beiden isomeren Verbindungen zu schließen.

Wie sehr unterscheidet sich in diesen Kriterien das von S.R.Paulsen[41] und E.Schmitz[42] unabhängig voneinander entdeckte isomere cyclische Diazomethan(28).



28

Es ist als dehydriertes cyclisches Hydrazinderivat aufzufassen, das die charakteristischen Eigenschaften des Diazomethans bis zur "Farblosigkeit"[43] verloren hat.

Der formale Unterschied zwischen Diazomethan und Knallsäureamid liegt in der Umgruppierung zweier Wasserstoffatome oder besser in der Wanderung zweier Protonen. Wenn aber zwischen den beiden Substanzen eine Verbindung besteht, dann müssen sie über eine zweifache Tautomerie aneinander gekoppelt sein.

---

41) S.R.Paulsen, Angew.Chem. 72,781(1960).

42) E.Schmitz u. R.Ohme, Chem.Ber. 95,795(1962).

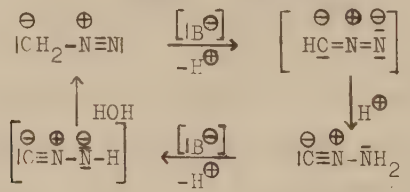
43) Vortrag von E.Müller, Univ. Saarbrücken, 10.11.1967.

Die Ergebnisse der folgenden chemischen Experimente sollen dieses Postulat festigen.

Die Umsetzung von Diazomethan mit der äquimolaren Menge Methyllithium ($IB^{\ominus}$) führt zum Diazomethyllithium(29). Durch "saure" Hydrolyse dieser salzartigen Verbindung mit einer gesättigten prim. Kaliumhydrogenphosphat-Lösung ($p_H<6$) entsteht - wie die Isodiazomethansynthese zeigt - unser Knallsäureamid.

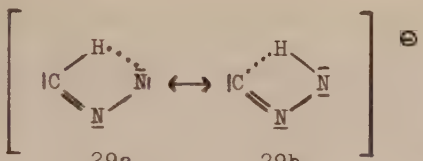
Das Knallsäureamid kann aber auch durch Einwirken der äquimolaren Menge Methyllithium ($IB^{\ominus}$) wiederum Diazomethyllithium bilden. Durch Zersetzung von Diazomethyllithium mit Alkalien bei $p_H>8$ erhält man Diazomethan zurück[3].

Man kann daher folgenden "Kreisprozess" durchführen:



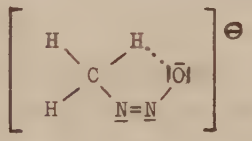
Die Erklärung dieser doppelten Reaktionsweise des Diazomethyllithiums - also je nach den Hydrolysebedingungen sowohl Diazomethan als auch Knallsäureamid zu bilden - kann aber nur in einer Tautomerie des Diazomethylanions gesehen werden.

Es liegt nahe, ein cis-verbrücktes Diazomethylanion(29a↔29b) zu formulieren[43)]



29a 29b

Erinnert man sich nämlich an das H-Brücken-Phänomen im cis-Methyldiazotatanion, dessen Struktur als H-Brücken-stabilisierter Fünfring röntgenographisch sichergestellt wurde[44)],



30

so ist es eigentlich plausibel auch im Diazomethylanion ein solches H-Brücken-Phänomen zu suchen.

Entsprechend dem cis-Methyldiazotatanion hat dann das Diazomethylanion ebenfalls eine cis-Struktur mit einer Wasserstoffbrücke zwischen dem C-Atom und dem endständigen N-Atom. Prinzipiell wäre allerdings auch ein 8 Ring denkbar. Dies würde eine intermolekulare H-Brücke bedeuten.

Dies sei jedoch dahingestellt. Nur eine Röntgenstrukturanalyse könnte hier Klärung bringen.

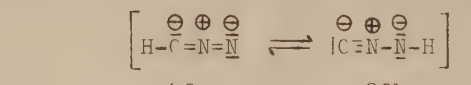
Andererseits wird nun versucht durch chemische Umsetzungen etwas über die Reaktivität dieses tautomeren Anions aussagen zu können.

---

44) R.Huber, R.Langer u. W.Hoppe, Acta Crystallogr. (Copenhagen) 18,467(1965).

## 2. Die Reaktionen des tautomeren Diazomethylanions mit Benzophenon

Es zeigt sich, daß das tautomere Anion(29) schon bei -70°C

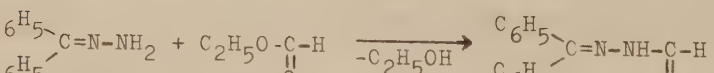


29a 29b

augenblicklich mit Carbonylverbindungen reagiert. Es ist möglich das Diazomethylanion(29) mit Benzophenon zu insgesamt drei Produkten umzusetzen.

Durch Reaktion einer THF-Suspension von Diazomethyllithium (29) bei -70°C mit Benzophenon wurde in 9% Ausbeute Ameisensäurediphenylmethylen-hydrazid(31) und in 39% Ausbeute Benzophenonimin (als Hydrochlorid(32)isoliert[45]) erhalten.

Zur Strukturermittlung des noch unbekannten Ameisensäurediphenylmethylen-hydrazids(31) wurde neben einer massenspektrometrischen Untersuchung ($M^{\oplus}$=224, 91% relat.Int.) eines IR-Spektrums (3200 $cm^{-1}$ (NH), 1685 $cm^{-1}$ (CO) und einer NMR-Messung in ($DCl_3$ [$\tau$=1,5 (d,J = 5Hz, NH); $\tau$=1,2 (D,J = 5Hz, CHO)] eine unabhängige Synthese von 31 aus Benzophenonhydrazon(33) und Ameisensäureäthylester(34) durchgeführt.



33 34 31

---

45) A.Lachmann, Am.Soc. 46,1482(1924).

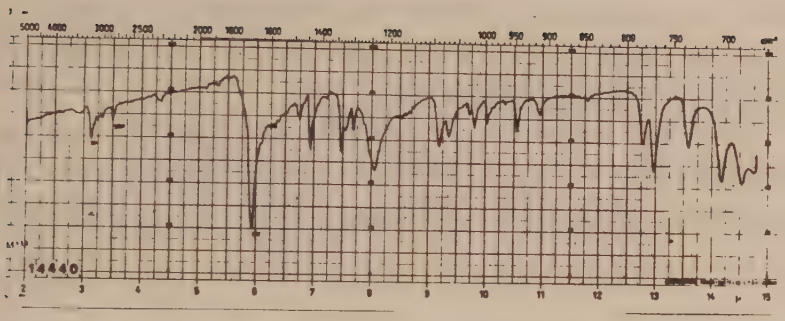


Abb.9 IR-Spektrum von Ameisensäure-diphenylmethylen-hydrazid(31)

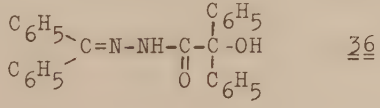
Benzophenonimin-hydrochlorid(32) wurde ebenfalls durch Massenspektroskopie ($M^{\oplus}$-HCl = 181, 39% relat.Int.) und durch ein IR-Spektrum (2850 $cm^{-1}$ breit, 1645, 1590 $cm^{-1}$) charakterisiert.

Außerdem wurde Benzophenonimin-hydrochlorid(32) zu Benzophenon(35) und Ammonchlorid hydrolisiert.

$$(C_6H_5)_2C{=}NH \cdot HCl \xrightarrow[-\ NH_4Cl]{+\ HOH} (C_6H_5)_2C{=}O$$

32 35

In einer weiteren Umsetzung von Diazomethyllithium(29) mit Benzophenon unter analogen Bedingungen aber bei höherer Temperatur (+20°C) werden neben 51% Benzophenonimin-hydrochlorid(32) noch 42% Benzilsäure-diphenylmethylen-hydrazid (36) - aber kein 31 - isoliert.



36

Frühere Versuche die von E.Müller und D.Ludsteck[46] bei 50-60°C in ätherischer Lösung und im Bombenrohr durchgeführt wurden ergaben in 6% Ausbeute 36 und ein Gemisch aus Benzophenon und Benzophenonimin.

Der Vergleich der IR-Spektren[9] und der Schmelzpunkte, sowie das Massenpsektrum ($M^{\oplus}$= 406) sichern die Struktur von 36.

Mechanismus der Reaktion des tautomeren Diazomethylanions mit Benzophenon.

Die früher von E.Müller und D.Ludsteck[46] untersuchten Umsetzungen von Benzoylbromid, Benzoesäureäthylester und Benzonitril mit Diazomethyllithium wurden schon damals - allerdings ohne Kenntnis der Tautomerie im Anion - als nucleophile Substitutionen am Diazomethylanion erkannt.

Die nun mit Benzophenon erhaltenen drei Reaktionsprodukte führen zu dem Schluß, daß die nucleophile Substitutionsreaktion vom endständigen N-Atom der Struktur 29b ausgehen wird. 29b greift nucleophil mit seinem negativen N-Atom an der Carbonylgruppe des Benzophenons an.

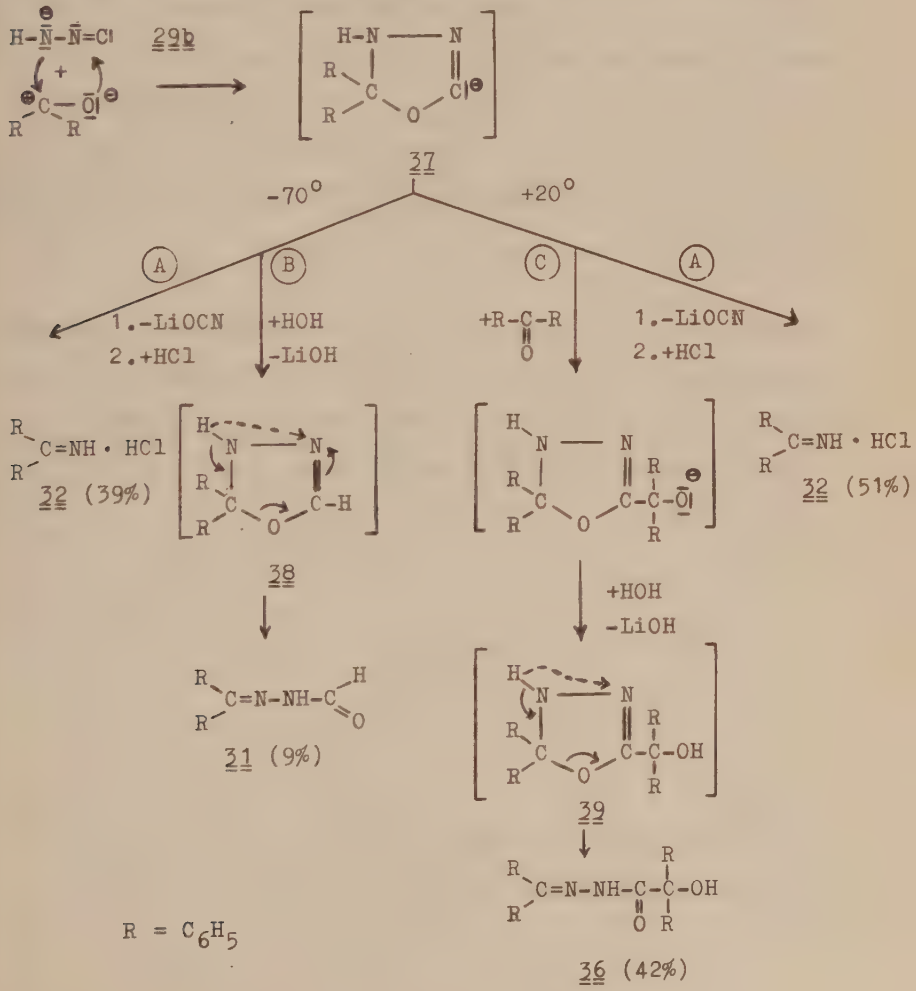
Die Möglichkeit eines entsprechenden Angriffs von 29a, der nur mit der mesomeren Grenzformel $H-\bar{C}-\bar{N}=\overset{\ominus}{N}$ zu beschreiben wäre, ist prinzipiell nicht auszuschließen. Die Reaktion aus der Form 29b - mit einer vorgebildeten Isonitrilgruppe -

---

46) E.Müller u. D.Ludsteck, Chem.Ber. 88,921(1955).

ist aber gegenüber der Reaktion mit 29a, das mit einem Carben-Kohlenstoff zu formulieren ist, eher anzunehmen.

Nach der erfolgten N-C-Verknüpfung entsteht als Primärprodukt ein unbeständiges Oxdiazolin-Anion(37). Von dieser Zwischenstufe aus leiten sich dann die Reaktionswege (A+B oder A+C) ab, die im folgenden Schema verdeutlicht sind:



Aus dem gemeinsamen Primärprodukt 37 entsteht zweimal über A unter Abspaltung von LiOCN Benzophenonimin(32). Zum anderen führt die gleichzeitige Hydrolyse nach B über das nicht fassbare Oxadiazolin(38) zu Ameisensäure-diphenylmethylen-hydrazid(31).

Offensichtlich ist dann die auf dem Weg C formulierte weitere Umsetzung von 37 mit einem zweiten Benzophenonmolekül bei höherer Temperatur begünstigt. Die Reaktion hat diesmal unter C-C-Verknüpfung stattgefunden und führt ebenfalls über ein unbeständiges Oxadiazolinderivat(39), das sich dann durch Ringöffnung zu Benzilsäure-diphenylmethylen-hydrazid(32) stabilisiert.

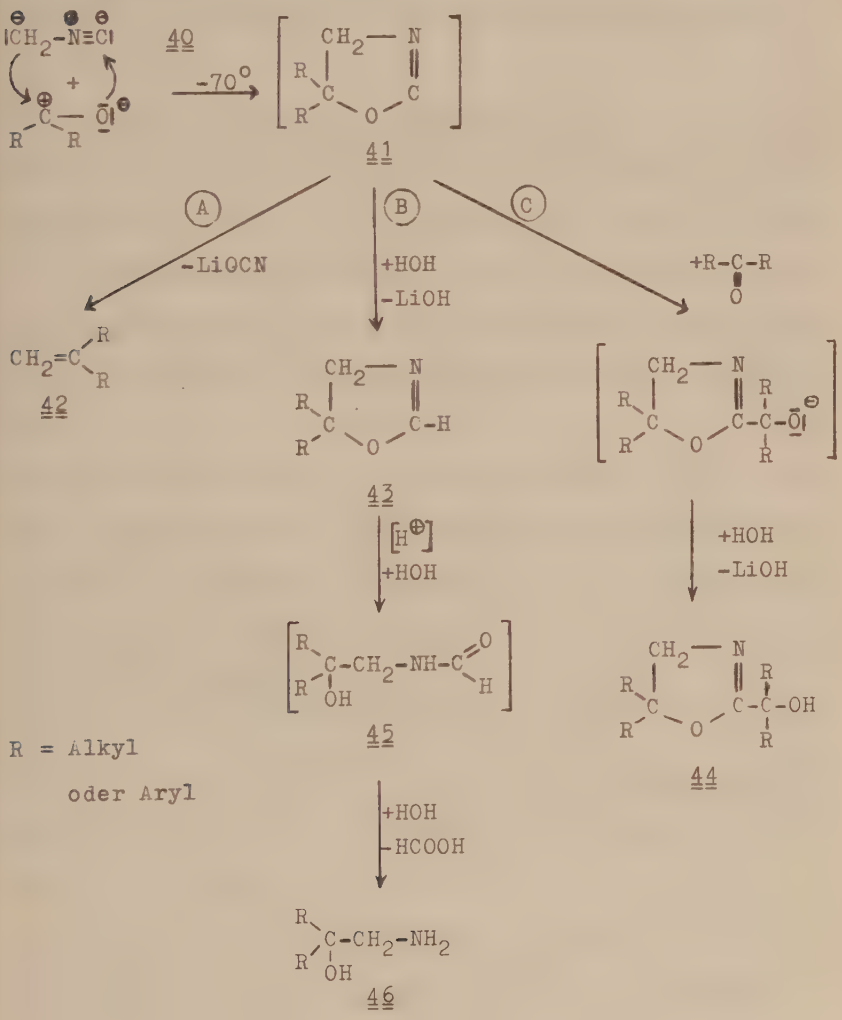
Eine überraschende Analogie zu den voranstehenden Reaktionen zeigt sich, wenn man die inzwischen von U.Schöllkopf[47] und F.Gerhart[48] gefundenen Reaktionen metallierter Isocyanide 40 mit Carbonylverbindungen heranzieht.

---

47) U.Schöllkopf u. F.Gerhart, Angew.Chem. 80,842(1968).

48) F.Gerhart u. U.Schöllkopf, THL 1968, 6231.

Durch eine geeignete Formulierung und Anordnung lassen sich auch hier, wie im folgenden Schema aufgezeigt ist, 3 Reaktionswege angeben.



Aus einem wiederum gemeinsamen Zwischenprodukt erhält man nach A - ebenso unter LiOCN-Abspaltung - die den Iminen(32) entsprechenden Olefine(42). Über eine Hydrolyse führt dann der Weg B analog den Oxdiazolinen(38) zu stabilen Oxazolinen (43).

Eine weitere Anlagerung von Benzophenon ergibt auf dem dritten Reaktionsweg schließlich - wie erwartet - ein substituiertes Oxazolin(44). Außerdem ist es möglich durch Ringöffnung mit wässrigen Säuren die stabilen Oxazoline (43 und 44) über Formylverbindungen(45) in die den Hydrazinderivaten (31 und 36) entsprechenden Aminoalkohole(46) überzuführen.

Diese auf den ersten Blick überraschende Analogie des metallierten Diazomethans und der metallierten Isonitrile - in der Reaktivität gegenüber Carbonylverbindungen - ist also durch die Gegenüberstellung der Reaktionswege verständlich geworden. Sie ergibt sich von allein, wenn man die reaktive Form des tautomeren Anions mit 29b ($H-\overset{\ominus}{\underset{\ominus}{N}}-N\equiv C|$) angibt und die Reaktionen der metallierten Isocyanide aus der "isosteren" Form $|\overset{\ominus}{C}H_2-N\equiv C|$ (40) startet.

## 3. Die theoretische Deutung der Doppeltautomerie

Die Aufstellung des tautomeren cis-Diazomethylanions verdeutlicht die nahe Verwandschaft des Knallsäureamids zum Diazomethan.

Die voranstehenden Versuche zum Kreisprozess haben bewiesen, daß beide tautomeren Verbindungen aus Diazomethyllithium dargestellt werden können; je nachdem in welchem $p_H$-Bereich die Hydrolyse vorgenommen wird.

Eine Erklärung zu diesem Phänomen liefert der H-Brücken-effekt. Durch die Wasserstoffbrücke sind im cis-Diazomethyl-anion zwei Protonisierungsmöglichkeiten vorhanden, die entweder zum Diazomethan oder zum Knallsäureamid führen.

Das tautomere Anion selbst manifestiert sich in den oben beschriebenen Reaktionen mit Benzophenon. Mit großer Wahrscheinlichkeit findet am negativen N-Atom der tautomeren Form $H\text{-}\underline{\overset{\ominus}{N}}\text{-}\overset{\oplus}{N}\equiv C\overset{\ominus}{l}$ (29b), die eine vorgebildete Isonitrilgruppe trägt, eine nucleophile Substitution statt.

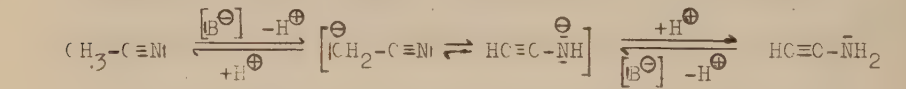
Die tautomere Form 29b kann aber nur durch Protonenwanderung aus 29a entstanden sein, was somit eine Tautomerie im Anion zur Voraussetzung hat.

Es ist gezeigt worden, daß die Deprotonierung des Diazomethans bzw. Knallsäureamids durch das stark nucleophile

Methyllithium zum tautomeriefähigen Anion den Übergang vom Diazomethan zum Knallsäureamid und umgekehrt erst möglich macht. Man könnte in diesem Falle auch von einer "erzwungenen Doppeltautomerie" sprechen.

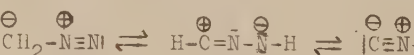
Die Grundvoraussetzung für eine Doppeltautomerie ist demnach das Vorhandensein zweier geminaler Wasserstoffatome, von denen das eine abgelöst und das andere über eine Wasserstoffbrücke tautomerisieren kann.

Eine weitere mögliche Doppeltautomerie könnte z.B. im folgenden System bestehen:



Sie konnte aber - trotz manigfacher Versuche - bislang nicht nachgewiesen werden.

In dem formulierbaren doppelt tautomeren Gleichgewicht der nicht ionisierten Verbindungen



konnte die Zwischenstufe, nämlich die Nitriliminform $H-\overset{\oplus}{C}=\bar{N}-\underline{\overset{\ominus}{N}}-H$ (3), die nunmehr als das eigentliche Isodiazomethan aufzufassen ist, bisher nicht nachgewiesen werden. Ein echtes Derivat dieses Iminnonitrils stellt das von M.F.Lappert u. J.Losbreth[49] entdeckte $(CH_3)_3Sn-\overset{\oplus}{C}=\bar{N}-\underline{\overset{\ominus}{N}}-H$ dar, das - wie erwartet - 1,3 dipolare Additionen eingeht.

---

49) M.F.Lappert u. J.Losbreth, Chem. Commun. 1967, 836.

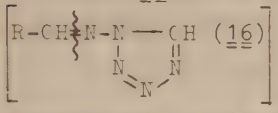
Da bis jetzt weder in Diazomethan noch in Knallsäureamid-
lösungen jeweils die beiden anderen tautomeren Formen
nachgewiesen werden konnten, ist anzunehmen, daß sich das
doppelt tautomere Gleichgewicht von selbst nicht einstellt.
Dies wird erst durch die Bildung des tautomeriefähigen
Diazomethylanions realisiert. Meines Wissens ist dies der
erste Fall einer "Doppeltautomerie".

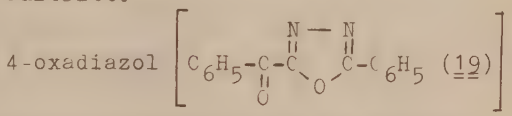
C Zusammenfassung

Aus den NMR- und IR-Spektren von Isodiazomethan wird für dieses Isomere des Diazomethans die N-Isocyan-amin- oder, anders benannt, die Knallsäureamid Struktur $\left[H_2\bar{N}\text{-}\overset{\oplus}{N}\equiv\overset{\ominus}{C}\right]$ (5) abgeleitet.

Die Bildung des bisher noch nicht dargestellten Trichlormilchsäure-[(2.2.2-trichloräthyliden)-hydrazid] $\left[CCl_3\text{-}\underset{OH}{\underset{|}{CH}}\text{-}\underset{O}{\underset{\|}{C}}\text{-}NH\text{-}N{=}CH\text{-}CCl_3\right]$ (6) aus Chloral und Isodiazomethan ist als chemischer Beweis für die N-Isocyan-amin-Struktur anzusehen. Isodiazomethan hat mit der endständigen $NH_2$-Gruppe reagiert und ist gleichzeitig eine schon von M.Passerini 1922 beschriebene typische Isonitrilreaktion eingegangen. Durch saure Spaltung von 6 gelingt es das noch unbekannte Trichlormilchsäure-hydrazid $\left[(Cl_3\text{-}\underset{OH}{\underset{|}{C}}H\text{-}\underset{O}{\underset{\|}{C}}\text{-}NH\text{-}NH_2\right]$ (7) zu isolieren.

Die erfolgreiche Alkylierung des Isodiazomethans zu N-Isocyan-dialkylaminen $\left[\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>\!\bar{N}\text{-}\overset{\oplus}{N}\equiv\overset{\ominus}{C}\right]$ (12) beweist ebenfalls das Vorliegen eines N-Isocyan-amins. Außerdem zeigen die Alkylierungsversuche, daß das Isodiazomethan der Grundstoff der von H.Bredereck dargestellten N-Isocyan-dialkylamine ist.

Durch Umsetzung von Stickstoffwasserstoffsäure mit Isodiazomethan erhält man wie bei Isonitrilen erwartet 1-Aminotetrazol(15). Die daraus hergestellten Schiffschen-Basen  (16) zeigen im Massenspektrum eine außergewöhnliche Spaltung an der mittleren C=N-Bindung. Der Grund dafür dürfte der große Energiegewinn sein, der bei der gleichzeitigen Bildung von 3 stabilen Neutralteilchen ($2N_2$ + HCN) aus der Tetrazolhälfte auftritt.

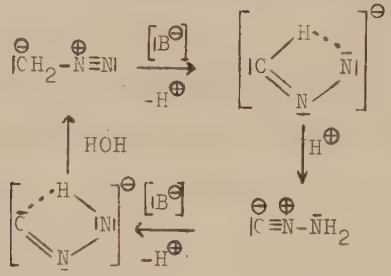
2-Phenyl-5-benzoyl-1.3.4-oxadiazol  (19)

entsteht bei der Reaktion von Isodiazomethan mit Benzoylchlorid. Ausgehend von Phenylessigsäure-hydrazid ist für dieses in der Literatur noch nicht beschriebene Oxadiazol eine unabhängige Synthese gefunden worden.

Die für Isonitrile charakteristische Bildung von Schwermetallkomplexen

Tetrakis-aminoisonitril-kobalt(II)-jodid, $\left[Co(\overset{\ominus}{C}\equiv\overset{\oplus}{N}\text{-}\bar{N}H_2)_4\right]J_2$ (25); bzw. Tetrakis-aminoisonitril-kobalt(II)-chlorid, $\left[Co(\overset{\ominus}{C}\equiv\overset{\oplus}{N}\text{-}\bar{N}H_2)_4\right]Cl_2$ (26) und Eisen-bis-aminoisonitril-tricarbonyl $Fe(\overset{\ominus}{C}\equiv\overset{\oplus}{N}\text{-}\bar{N}H_2)_2(CO)_3$ (27) und ihre IR-spektroskopischen Vermessungen zeigen, daß das Knallsäureamid auch im Komplex seine Struktur beibehält.

Die chemisch bewiesene reversible Überführung von Diazomethan über ein tautomeriefähiges Diazomethylanion in Knallsäureamid führt zur Aufstellung eines Kreisprozesses. Die beiden möglichen Protonen-Übergänge im Diazomethylanion werden über eine cis-verbrückte Struktur formuliert.



Das tautomere Anion selbst manifestiert sich durch seinen nucleophilen Angriff auf den positivierten Carbonyl-Kohlenstoff des Benzophenons. Aus einem gemeinsamen Primärprodukt eröffnen sich 3 Reaktionswege die zu Benzophenonimin $\left[(C_6H_5)_2C{=}NH\ (\underline{32})\right]$, dem noch unbekannten Ameisensäure-diphenylmethylen-hydrazid $\left[(C_6H_5)_2C{=}N{-}NH{-}C(=O){-}H\ (\underline{31})\right]$ und Benzilsäure-diphenylmethylen-hydrazid $\left[(C_6H_5)_2C{=}N{-}NH{-}C(=O){-}C(OH)(C_6H_5)_2\ (\underline{36})\right]$ führen.

Meines Wissens ist das System Diazomethan/Knallsäureamid der erste Fall einer Doppeltautomerie. Die Grundvoraussetzung für eine solche "erzwungene" Doppeltautomerie sind zwei geminale Wasserstoffatome, von denen das eine abgelöst wird und das andere möglicherweise über eine Wasserstoffbrücke tautomerisiert.

## D Experimenteller Teil

Die IR-Spektren der Festsubstanzen wurden in KBr mit dem Perkin-Elmer-Spektralphotometer 21, die Massenspektren am MS-9 der Form AEI-Manchester mit direktem Einlaßsystem und die NMR-Spektren am Varian-Gerät bei 60 MC aufgenommen.

Sämtliche Arbeiten wurden unter hochgereinigtem Stickstoff durchgeführt.

### I Die Darstellung des Isodiazomethans

Das für die Darstellung des Isodiazomethans benötigte Diazomethan wurde durch alkalische Zersetzung einer ätherischen Lösung von N-Nitroso-N-methyl-harnstoff nach Gattermann-Wieland's Praktikumsbuch[50] durchgeführt. Die ätherischen Diazomethanlösungen müssen mindestens 3 Stunden unter mehrmaligem Zugeben von festen Kaliumhydroxid getrocknet werden.

Methyllithium wird im Schlenkrohr aus Methylbromid und metall. Li in ätherischer Lösung nach der von E.Müller u. D.Ludsteck[3] gegebenen Vorschrift dargestellt.

---

50) L.Gattermann u. H.Wieland, Die Praxis des organischen Chemikers, 40.Auflage, S.235, Walter de Gruyter u. Co., Berlin 1961.

Die Herstellung der ätherischen Isodiazomethanlösung durch Umsetzung von Diazomethan mit der äquimolaren Menge Methyllithium zum Diazomethyllithium und nachfolgender Hydrolyse mit $KH_2PO_4$ Lösung wurde nach E.Müller, H.Hästner u. H.Kundel[4] durchgeführt.

II Die Aufnahme der Spektren (Vorbereitung der Isodiazomethanlösung für die NMR- und IR-Spektroskopie

Isodiazomethan in Decadeuterodiäthyläther: Eine äther. Isodiazomethan-Lösung wurde durch Tieftemperaturdestillation i.Hochvak. vom Lösungsmittel befreit, wobei der Destillationskolben auf -40° gehalten werden muß, da sonst sehr rasch Polymerisation eintritt. Zu dem Rückstand wurden 2ccm Decadeuterodiäthyläther destilliert und nach vollständiger Vermischung wieder abgezogen. In gleicher Weise wurde nochmals verfahren. Dann destilliert man erneut 2ccm Decadeuterodiäthyläther zum Isodiazomethan und erhält so die Meßlösung für NMR- und IR-Spektren.

Deuteroisodiazomethan in Decadeuterodiäthyläther: Die vorunstehend beschriebene Meßlösung wird 2mal mit $D_2O$ (99.9%) geschüttelt und 6 Stun. über $P_2O_5$ getrocknet. Die NMR-Spektren wurden mit einem Spektrometer HR 60. der Firma Varian aufgenommen. Die Temperatur im Meßkopf wurde mit Hilfe des Bandenabstandes einer Methanolprobe bestimmt.

Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Spektralphotometer 221 mit Gitteroptik aufgenommen. Die Meßlösungen wurden mit Hilfe von Injektionsspritzen in mit Stickstoff gespülte Flüssigkeitsküvetten mit NaCl-Fenster (0.2 mm Schichtdicke) gefüllt und bei Raumtemperatur untersucht. Bei mehrmaliger Registrierung derselben Füllungen konnte eine starke Zunahme der von Diazomethan herrührenden Bande bei 2095 $cm^{-1}$ beobachtet werden.

III Die Reaktion des Isodiazomethans mit Chloral

1. Trichlormilchsäure-[(2.2.2-trichlor-äthyliden)-hydrazid] (6).

Unter kräftigem Rühren und Kühlung (Eis/Kochsalz) läßt man zu einer äther. Isodiazomethan-Lösung (0.03 Mol) eine Lösung von Chloral in Äther zutropfen. (Ein Überschuß an Chloral drängt die Bildung polymerer Nebenprodukte zurück.) Nach einem Tag wird der Äther allmählich abgezogen, damit das Reaktionsprodukt auskristallisieren und vom polymeren Rückstand abgetrennt werden kann. Das farblose 6 schmilzt bei 221-222° (aus Essigsäureäthylester), die Ausbeuten schwanken um 16% (bez. auf die bei der Darstellung des Isodiazomethans verwendete Menge Methyllithium).

Massenspektrum: M-Cl (m/e = 299), M-$CCl_3$ (m/e = 217 für $^{35}Cl$).- IR (KBr): ca. 3300 ($\nu_{OH}$ und $\nu_{NH}$), 1680 ($\nu_{C=O}$) und 1540 $cm^{-1}$ ($\nu_{C=N}$). - NMR $\tau$ =-2(Amid-NH), +1.56(Azomethin), +5.25.

$C_5H_4Cl_6N_2O_2$ (336.8) Ber. C 17.81 H 1.19 Cl 63.18 N 8.31
Gef. 17.93 1.24 63.08 8.10
Mol.-Gew. 330 (kryoskop. in Dioxan)

2. Die Hydrolyse von Trichlormilchsäure-(2.2.2-trichloräthyliden)-hydrazid (6) zu Trichlormilchsäurehydrazid (7)

2g 6 werden mit 10ccm 4n HCl 4 Stdn. bei ca. 75° verseift. Zum Entfernen von Trichlormilchsäure wird festes $NaHCO_3$ (bis $p_H \approx 8$) und Natriumchlorid bis zur Sättigung zugefügt. Man schüttelt mehrmals mit Äther aus und erhält nach Abzug des Lösungsmittels 0.5g Trichlormilchsäurehydrazid (7) als farblose Substanz vom Schmp. 151° (aus Essigsäureäthylester).
IR (KBr): 3400 ($\nu_{OH}$), 3300 ($\nu_{NH}$) und 1670 $cm^{-1}$ ($\nu_{C=O}$).
NMR: $\tau$ = 5.53 (CH), 2.8 und 1.1 (breite Banden).
$C_3H_5Cl_3N_2O_2$ (207.4) Ber. C 17.36 H 2.41 Cl 51.31 N 13.50
Gef. 17.66 2.58 51.26 13.74
Mol.-Gew. 206 (massenspektrometr. für $^{35}Cl$)

Die wässrige Phase wird mit verd. Salzsäure angesäuert, mit Äther ausgeschüttelt und das Lösungsmittel verdunstet: 0.2g Trichlormilchsäure vom Schmp. 116-118° (Misch.-Schmp. und Vergleich der IR-Spektren).

3. Die Resynthese von Trichlormilchsäure-(2.2.2-trichlor-äthyliden)-hydrazid (6).

60mg 7 (durch Hydrolyse gewonnen) und die äquiv. Menge Chlorhydrat werden in Äther 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels i. Hochvak. kristallisiert allmählich eine farblose Substanz vom Schmp. 220-222° (aus Essigsäureäthylester) aus; IR-Spektrum und Massenspektrum sind mit den Spektren von 6 (s. oben) identisch.

4. Die Hydrierung von Trichlormilchsäure-(2.2.2-trichlor-äthyliden)-hydrazid (6)

2g von 6 werden mit 50mg $PtO_2$ in 30ccm Essigsäure/Acetanhydrid 50/50 hydriert.

Die Wasserstoffaufnahme entspricht 5,5 H-Atomen

Aufarbeitung: Nach dem Abfiltrieren des $PtO_2$ hydrolisiert man mit 40ccm Wasser. Nach eintägigem Stehen wird mit Äther ausgezogen und die ätherische Phase mit $Na_2SO_4$ getrocknet. Nach dem Abziehen des Äthers fällt ein gelb-braunes Öl an, das nach 2 Tagen durch Anreiben mit dem Glasstabe zur Kristallisation gebracht werden kann.

Man erhält eine farblose Substanz, die nach der Umkristallisation aus Aceton/Petroläther ein Schmp. von 177°C besitzt.

Die osmometrische Molekulargewichtsbestimmung in Methanol liefert MG = 379.3 (theor. 388.5).

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_9H_{11}N_2O_4Cl_5$ | (388.5) | Ber. | C 27.80 | H 2.83 | N 7.21 | Cl 45.68 |
| | | Gef. | 27.51 | 3.03 | 7.21 | 45.33 |

IV Die Alkylierung des Isodiazomethans

1. Umsetzung mit Äthyljodid

a) N-Isocyan-diäthylamin(12a)

25mMol einer ätherischen Knallsäureamid-Lösung (ca. 100 ccm) werden mit 20g Äthyljodid, 8g Bariumhydroxid, 20ccm Dimethylformamid und 10g frisch ausgeglühtem Natriumsulfat bei 0° versetzt. Nach 1 Std. werden 10g Bariumoxid zugegeben. Nach 12 Stdn. läßt man auf 6° erwärmen und gibt nochmals 10g Bariumoxid und 10g Äthyljodid zu. Nach 48 Stdn. wird abfiltriert und die ätherische Lösung 5 mal mit jeweils 50ccm Wasser ausgeschüttelt.

Nach dem Trocknen der Ätherphase mit Natriumsulfat werden bei 18 Torr und etwa 10° Äther und Äthyljodid abgezogen und der Rückstand im Hochvakuum destilliert; Ausb. 0.39g (16%); $Sdp._{9-12}$ 30-34,5°.

Massenspektrum: m/e (relat.Int.) = 98 ($M^{\oplus}$, 64), 83(90), 69(20), 55(100), 42(50).

b) N.N-Diäthyl-N'-formyl-hydrazin(13)

294mg 12a werden mit 1ccm Ameisensäure versetzt. Es tritt - wie auch bei anderen Isonitrilen beobachtet[24] - eine heftige Reaktion unter Dunkelrotfärbung des Reaktionsgemisches ein.

Nach dem Einengen im Vakuum kristallisiert in 37% Ausbeute das Rohprodukt aus. Nach dem Umkrist. aus Essigester Schmp. 87-89°C (Lit.[22] : 87.5-91°).

Massenspektrum: m/e (%relat.Int.) = 116($M^{\oplus}$,7), 101(16), 87(87), 73(42), 71(100), 59(87), 56(53), 42(48)

$C_5H_{12}N_2O$ (116.2) Ber. C 51.70 H 10.41 N 24.12
Gef. 51.32 10.18 24.49

2. Umsetzung mit Methyljodid

a) N-Isocyan-dimethylamin(12b)

25mMol einer ätherischen Knallsäureamid-Lösung werden mit 15g Methyljodid, 8g Bariumhydroxid, 20ml Dimethylformamid und 10g frisch ausgeglühtem Natriumsulfat bei 0° versetzt. Nach 1 Std. werden 10g Bariumhydroxid zugefügt. Nach 8 Stdn. läßt man auf 6° erwärmen und gibt nochmals 10g Bariumoxid und 10g Methyljodid zu. Nach 40 Stdn. wird abfiltriert. Das in der ätherischen Phase enthaltene N-Isocyan-dimethylamin wird nicht isoliert, sondern die Reaktionslösung gleich weiter verarbeitet.

b) N.N-Dimethyl-N'-formyl-hydrazin(14)

Die oben erhaltene ätherische Lösung wird mit 40ml konz. Ameisensäure versetzt und bei 25° 24 Stdn. stehengelassen. Am Rotationsverdampfer werden Methyljodid, Äther, Ameisensäure und Dimethylformamid weitgehend abgezogen.

Der Rückstand (3g) wird im Säbelkolben einer Hochvakuumsdestillation zwischen 70 und 80° unterworfen. In der mit festem Kohlendioxid gekühlten Vorlage scheiden sich neben einigen Öltröpfchen 170mg nadelförmige Kristalle von 14 ab; Schmp. 58-59° (Lit.[25]:57°), die mit einem aus N.N-Dimethylhydrazin und Ameisensäuremethylester hergestellten Produkt nach Misch-Schmp. und IR-Spektrum identisch sind.

V Die Reaktion des Knallsäureamids mit Stickstoffwasserstoffsäure

1. 1-Amino-tetrazol(15)

25mMol einer ätherischen Knallsäureamidlösung werden mit einem 20 proz. Überschuß einer 8 proz. benzolischen $HN_3$-Lösung[51] und 25 g frisch ausgeglühtem Natriumsulfat versetzt. Nach 4 Tagen ist in der Reaktionslösung kein Knallsäureamid mehr nachzuweisen, und das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abgezogen. Der ölige Rückstand wird im Hochvakuum

---

51) H. Wolff, Org.Reactions 3, Bd.III, S.327, John Wiley & Sons, New York, 1946.

bei einer Badtemperatur von 140° destilliert. Die Ausbeute an 15 beträgt 11%, bezogen auf das eingesetzte Knallsäureamid. Dabei ist nach eigenen Versuchen zu berücksichtigen, daß sich in dieser Zeit unter gleichen Bedingungen eine Knallsäureamidlösung bereits zu 30-35% zersetzt hat.

2. 1-Benzylidenamino-tetrazol(16a)

5mMol von 15 werden mit 5mMol Benzaldehyd versetzt und 5 Min. auf 110° erhitzt.

Das beim Erkalten erstarrende Reaktionsprodukt wird aus Äthanol zweimal umkristallisiert. Man erhält in 54% Ausbeute farblose Nadeln vom Schmp. 95-96°.

Massenspektrum m/e (rel.Int.) = 173($M^{\oplus}$,2), 118(9), 90(100), 89(30), 77(8), 63(14), 51(12), 45(5)

IR (KBr): 1450, 1460, 1570, 1600 und 1610 $cm^{-1}$ (aromatische Gerüstschwingungen und $\nu_{C=N}$)

$C_8H_7N_5$ (173,2) Ber. C 55.48 H 4.07 N 40.44
Gef. 55.74 4.31 40.45

3. 1-[4-Methoxy-benzylidenamino]-tetrazol(16b)

5 mMol von 15 werden mit 5mMol Anisaldehyd versetzt und 5 Min. auf 110° erhitzt. Beim Abkühlen erstarrt die Reaktionsmischung. Man erhält in 80% Ausbeute gelbe Kristalle von 16b; die nach viermaligem Umkristallisieren aus Äthanol einen Schmp. von 145-146° besitzen (Lit.Schmp.[27] 144-145°).

Massenspektrum: m/e (%relat.Int.) = 203($M^{\oplus}$,11), 148(5), 133(13), 120(100), 105(75), 91(72), 77(40), 51(35)

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_9H_9N_5O$ | (203.2) | Ber. | C 53.19 | H 4.46 | N 34.17 |
| | | Gef. | 53.32 | 4.80 | 34.62 |

4. 1-[α-Naphthylidenamino]-tetrazol(16c)

ird mit α-Naphthaldehyd analog 16a in 63% Ausbeute erhalten. Gelbe Kristalle vom Schmp. 117-118° (2mal aus Äthanol).

Massenspektrum: m/e (% relat.Int.) = 213($M^{\oplus}$,13), 168(5), 140(100), 139(45), 70(19)

IR (KBr): 1435, 1465, 1505, 1560 und 1590 $cm^{-1}$ (aromatische Gerüstschwingungen und $\nu_{C=N}$)

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_{12}H_9N_5$ | (223.2) | Ber. | C 64.56 | H 4.06 | N 31.38 |
| | | Gef. | 64.18 | 4.20 | 31.06 |

VI Die Umsetzung von Isodiazomethan mit Benzoylchlorid

1. 2-Phenyl-5-benzoyl-1.3.4-oxadiazol (19)

Man kondensiert ca. 5ccm trockenes Trimethylamin und vereinigt es unter $N_2$ mit äther. Isodiazomethan-lösung (0.03 Mol). Anschließend wird langsam Benzoylchlorid (0.06 Mol) in ca. 30ccm Äther zugetropft. Man rührt 24 Stdn. bei Raumtemperatur, filtriert die Hydrochloride ab und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum: 19% d.Th. 19 vom Schmp. 135-137° (aus Benzol).

NMR: $\tau$= 1.4, 1.8, 2.4 (aromat.Multipletts; 1:1:3).

$C_{15}H_{10}N_2O_2$ (250.3) Ber. C 72.00 H 4.03 N 11.20

Gef. 71.88 4.15 11.15

Mol.-Gew. 250 (massenspektrometrisch)

2. Die Synthese von 19 aus Phenylessigsäure-hydrazid (20)

a) N-Phenylacetyl-N'-benzoyl-hydrazin (21): Zur Lösung von Phenylessigsäure-hydrazid in einem Überschuß Pyridin wird unter Rühren langsam Benzoylchlorid getropft. Nach 24 Stdn. bei Raumtemperatur wird mit viel Wasser versetzt und die feste organische Substanz abfiltriert. Man erhält nach Umkristallisation aus Chloroform 66% d.Th. 21 vom Schmp. 149-150.5°.

$C_{15}H_{14}N_2O_2$ Ber. C 70.86 H 5.51 N 11.02

Gef. 70.48 5.[illegible] 11.02

b) 2-Phenyl-5-benzyl-1.3.4-oxadiazol(22): 2g 21 werden mit der gleichen Gewichtsmenge Diphosphorpentoxid vermischt und im Hochvak. 30 Min. auf ca. 140° erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit viel Wasser versetzt, auf Ton abgepreßt und dieses Rohprodukt weiterverarbeitet.

c) 2-Phenyl-5-benzoyl-1.3.4-oxadiazol(19): 0.7g rohes 22 werden mit 0.4g Selendioxid verrieben und im Hochvak. 20 Min. auf ca. 120° erhitzt. Nach dem Abkühlen wird in Äther aufgenommen und vom Selen abfiltriert. Bei der präparativen Dünnschichtchromatographie [Kieselgel GF 254, Fa. Merck; Petroläther/Äther (70:30)] erhielt man 3 Zonen. Die oberste Zone (gleicher $R_F$-Wert wie 19) lieferte nach Elution mit Methanol und Umkristallisieren aus Benzol nadelförmige Kristalle vom Schmp. 135-136°, deren IR-Spektrum mit dem Spektrum von 19 nach 1) identisch war.

## VII Schwermetallkomplexe

### Umsetzung von Isodiazomethan

1. mit Kobalt(II)-jodid: Zu 0.02 Mol äther. Knallsäureamid-Lösung werden 5mMol äther. Kobalt(II)-jodid-Lösung zugetropft. Sofort fällt Tetrakis-aminoisonitril-kobalt(II)-jodid(25) braunrot aus; es wird abfiltriert und mehrfach mit Äther und Petroläther gewaschen. Zers. ab 240°.

Die Leitfähigkeitsmessungen von 25 werden mit Hilfe einer Wheatstone'schen Brücke in Dimethylformamid durchgeführt.

Für 4 $10^{-3}$n Lösung: $\chi = 5.75\ 10^{-4}\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$

1 $10^{-3}$n Lösung: $\chi = 1.7\ 10^{-4}\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$

2 $10^{-4}$n Lösung: $\chi = 5\ 10^{-5}\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$

1 $10^{-4}$n Lösung: $\chi = 2.8\ 10^{-5}\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$

Der geringe Eigenleitfähigkeitsanteil des Dimethylformamids[52] kann dabei vernachlässigt werden.

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $CoC_4H_8J_2N_8$ (480.8) | Ber. | Co | 12.26 | C | 9.98 | H | 1.66 | J 52.79 |
| | Gef. | | 12.64 | | 9.78 | | 2.32 | 53.20 |

2. mit Kobalt(II)-chlorid: Zu 0.02 Mol äther. Knallsäureamid-Lösung werden 0.005 Mol äthanolische Kobalt(II)-chlorid-Lösung zugetropft. Es bildet sich ebenfalls sofort ein dunkelbrauner Niederschlag von Tetrakis-aminoisonitril-kobalt(II)-chlorid(26), der abfiltriert und mehrfach mit Äther und Äthanol ausgewaschen wird. Der Komplex 26 beginnt sich bei 300°C zu zersetzen.

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $CoC_4H_8Cl_2N_8$ (297.87) | Ber. | Co | 19.78 | C | 16.11 | H | 2.69 | Cl 23.80 |
| | Gef. | | 20.09 | | 15.38 | | 3.28 | 23.85 |

3. mit Trieisendodecacarbonyl: 0.55g Trieisendodecarbonyl werden in 10ccm Eisenpentacarbonyl gelöst und 0.02 Mol äther. Knallsäureamid-Lösung zugetropft. Nach etwa 2 Stdn. scheidet sich ein brauner Niederschlag von Eisen-bis-aminoisonitril-tricarbonyl(27) ab. Nach 1 Tag wird die ausgefallene Komplexverbindung abgesaugt und mit reichlich Äther und Petroläther gewaschen.

---

52) D.P.Ames u. P.G.Sears, J.Phys.Chem. 59,16(1955).

27 ist in allen polaren organischen Lösungsmitteln unlöslich.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $FeC_5H_4N_4O_3$ | (223.85) | Ber. Fe 24.90 | C 26.81 | H 1.78 | N 25.01 |
| | | Gef. 25.36 | 25.24 | 3.49 | 23.89 |

4. Umsetzung von Nickel(II)-chlorid, Ruthenium(III)-chlorid, Eisentetracarbonyljodid

0.02 Mol äthanolische Nickel(II)-chlorid-bzw. 0.02 Mol äther. Ruthenium(III)-chlorid- bzw. 0.02 Mol äther. Eisentetracarbonyl-jodid-Lösung werden mit 0.02 Mol äther. Knallsäureamid-Lösung umgesetzt. Es fallen momentan 3 Komplexverbindungen aus, deren Zusammensetzung aber, wie die Elementaranalysen zeigen, nicht stöchiometrischen Verhältnissen entsprechen.

## VIII Die Doppeltautomerie zwischen Diazomethan und Knallsäureamid

### 1. Umsetzung von Knallsäureamid mit Methyllithium

a) Diazomethyllithium(29)

Zu 0.02 Mol einer äther. Knallsäureamid-Lösung werden 0.02 Mol Methyllithium unter Eiskühlung und Rühren zugetropft. Es fällt ein farbloser Niederschlag von Diazomethyllithium aus, der abzentrifugiert[3] und 2 mal mit absol. Äther ausgewaschen wird.

b) Hydrolyse von 9 mit prim. Kaliumhydrogenphosphat

Die Hälfte des Niederschlags wird in äther. Suspension mit gesätt. $KH_2PO_4$-Lösung hydrolisiert. Das gebildete Knallsäureamid wird wie üblich[3] als N-[m-Nitrobenzoyl]-N'-formylhydrazin vom Schmp. 204-205° charakterisiert (0.42g, 23%).

c) Hydrolyse von 9 mit Kalilauge

Die andere Hälfte der Diazomethyllithiumsuspension wird mit 30% Kalilauge 5-10 Min. hydrolisiert. Das entstandene Diazomethan wird als m-Nitrobenzoesäuremethylester[3] vom Schmp. 77-78° identifiziert (1,10g, 61%).

2. Reaktionen von Diazomethyllithium mit Benzophenon

a) Umsetzung bei tiefer Temperatur (70°C)

770 mg (16,4 mMol) ätherische Diazomethyllithiumsuspension (dargestellt aus 2.50 mMol ätherischer Methyllithiumlösung durch Zutropfen überschüssiger ätherischer Diazomethanlösung[3]) wird zentrifugiert, vom überstehenden Äther abgegossen und mit 20ccm absol. THF versetzt. Dazu werden bei -70°C unter Rühren 3.0g (16.4mMol) Benzophenon in 20ccm absol. THF zugetropft. Man lässt die Reaktionslösung 12 Stdn. bei -70°C stehen und hydrolisiert bei möglichst tiefer Temperatur

mit 15 ccm Wasser. Am Rotationsverdampfer wird THF weitgehend abgezogen und mit Äther versetzt. Die organische Phase wird halbiert.

In der wässrigen Phase kann wie von E.Müller u. D.Ludsteck[46] beschrieben das Cyanation durch eine Blaufärbung mit Co-Salzen und als Hydrazodicarbonamid nachgewiesen werden.

α) Ameisensäure-diphenylmethylen-hydrazid (31)

Aus der einen Hälfte der organischen Phase erhält man nach dem Abziehen des Lösungsmittels ein gelbes Öl, das an Kieselgel Akt.Stufe 2 mit Petroläther/Benzol/Essigester chromatographiert wird.
Es resultieren 160 mg (9%) farblose Kristalle. Schmp. 120-122°C (aus Petroläther/Essigester). Der Misch-Schmp. mit einer authentischen Probe zeigt keine Depression.

Massenspektrum: m/e (% relat.Int.) = 224($M^{\oplus}$,91), 195(100), 180(19), 179(18), 165(60), 77(49), 51(23).

IR in $cm^{-1}$: 3200(NH), 1685(CO), identisch mit dem Spektrum des authentischen Präparats.

NMR: ($CDCl_3$): $\tau$=1.5(d,J=5Hz,NH), 1.2(d,J=5Hz,CHO).

$C_{14}H_{12}N_2O$ (224.25) Ber. C 74.99 H 5.38 N 12.49
Gef. 75.11 5.59 12.19

β) Synthese von Ameisensäure-diphenylmethylen-hydrazid(31)

1g Benzophenonhydrazon wird in 5ccm Ameisensäureäthylester gelöst und 24 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach dem Einengen der Lösung erhält man 900mg (79%) farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 120-122°C (aus Petroläther/Essigester).

γ) Benzophenonimin-hydrochlorid(32)

In dieandere Hälfte der unter 2a) gewonnenen organischen Phase wird ein trockener HCl-Strom eingeleitet. Es bildet sich ein voluminöser farbl. Niederschlag der abzentrifugiert und im Hochvakuum bei 160-190°C sublimiert wird.

Man erhält 700 mg (39%) farblose Kristalle von 32 die bei 230-250°C unzersetzt sublimieren.

Massenspektrum: m/e (% relat.Int.) = 181(39), 180(100), 152(5), 105(9), 104(55), 78(20), 77(45), 51(15).

IR in $cm^{-1}$: 2850 (breit), 1645,1590.

$C_{13}H_{12}NCl$ (217.5) Ber. C 71.26 H 5.52 N 6.44 Cl 16.32
Gef. 71.43 5.68 6.63 16.13

δ) Zersetzung von Benzophenonimin-hydrochlorid(32)

5mMol 32 werden mit 10ccm Wasser und 20ccm Äther versetzt und gerührt. Aus der organischen Phase kann in quantitativer Ausbeute Benzophenon und aus der wässrigen Phase Ammonchlorid isoliert werden.

b) Umsetzung bei Zimmertemperatur (+20°C)

Wie unter 2a) beschrieben werden 3.0g Benzophenon bei -70°C mit Diazomethyllithium umgesetzt. Im Gegensatz zu 2a) läßt man jedoch die Reaktionslösung bei +20°C stehen und arbeitet dann analog zu 2a) auf.

α) Benzilsäure-diphenylmethylen-hydrazid(36)

Nach dem Abziehen des Lösungsmittels kristallisieren aus der einen Hälfte der organischen Phase 700mg (42%) farblose Kristalle vom Schmp. 186-188°C (aus Essigester/Äthanol) Schmp.d.Lit.[46] 187-188,5°C.

IR in $cm^{-1}$: 3350(OH), 3300(NH), 1670 und 1480 (Amidbanden I und II).

Das IR-Spektrum von 36 ist mit dem in der Lit.[9] angegebenen identisch (siehe auch den dortigen Strukturbeweis).

β) Benzophenonimin-hydrochlorid(32)

Aus der anderen Hälfte der org. Reaktionslösung konnten, wie unter (2a ) beschrieben, 900mg (51%) von 32 isoliert werden. In der wässrigen Phase konnte ebenfalls das Cyanation nachgewiesen werden.

# Lebenslauf

Am 6.März 1941 wurde ich, Rolf Dieter Beutler, als Sohn des Ingenieurs Rudolf Beutler und seiner Ehefrau Helene, geb. Paulus, in Geislingen/Steige geboren.
Von 1947 bis 1951 besuchte ich die Volksschule in Kuchen/Fils und anschließend das Gymnasium in Geislingen/Steige. Nach der mittleren Reife trat ich in die Wirtschaftsoberschule in Göppingen ein.
Dort bestand ich im Frühjahr 1960 die Reifeprüfung. Im darauffolgenden Sommersemester begann ich an der Eberhard-Karls-Universität Tübingen das Studium der Chemie.
Im Mai 1963 legt ich die Diplom-Vorprüfung und im Dezember 1965 die Diplom-Hauptprüfung ab. Die unter Leitung von Herrn Prof.Dr.Eugen Müller angefertigte Diplomarbeit über das Thema "Die kupfersalzkatalysierte Diazomethanreaktion des Biphenylens" beendigte ich im Herbst 1966. Seitdem beschäftigte ich mich mit der vorliegenden Dissertation.
Seit Februar 1968 bin ich als Verwalter einer Assistentenstelle am Chemischen Institut tätig.

Meine Ausbildung im Bereich der Chemie und Physik verdanke ich den Herren Professoren
E.Bayer, M.Hanack, H.Hellmann, G.Mack, H.Mauser, G.Möllenstedt, R.Mühleisen, E.Müller, G.Kortüm, H.Krüger, G.Opitz und W.Rüdorff.

Meine akademischen Lehrer im Nebenfach Betriebswirtschaft waren: K.E.Born, R.Johns, K.Keim und D.Pohmer.

Druck: Polyfoto Dr. Vogt KG
Stuttgart 1, Königstraße 19 a
Telefon 291063

Druck: Polyfoto Dr. Vogt KG
Stuttgart 1, Königstraße 19 a
Telefon 291063